

**New dendrimer(s) having terminal phosphorus-contg. groups**

**Index Terms:** CORE; GRAFTING; DENDRIMER; PHOSPHINE; SUBSTITUTION; ADDITION; PHOSPHATE; PHOSPHONATE; PHOSPHINATE; PHOSPHORANE; SPIROPHOSPHORANE; DENDRITE ARM; CATALYST; STARBURST STRUCTURE; FUNCTIONAL GROUP CONTAINING; PHOSPHORUS

(FR2734268)

New functional dendrimers comprises a molecule of a base dendrimer formed of a core, and at least four layers of dendritic branches superimposed over this and defining at the molecule surface one or more peripheral terminal sites. It has at least a plurality of identical complementary functional gps., each group being distinct from a dendritic branch, and each plurality of gps. being grafted by substitution or addition on all of at least one terminal peripheral site of the base dendrimer. At least one of the gps. carries a functional phosphorus group of formula R-P; where P is one of  $-P(R_1)(R_1')$ ,  $-P(=Y_1)(R_2)(R_2')$ ,  $-P(=Y_2)(R_3)(R_3')$ ,  $-O-P(=Y_2)(R_4)(R_4')$ ,  $-P(R_5)(R_5')(R_5'')$  or a gp. (i); R<sub>1</sub>, R<sub>1'</sub> = H, amino, alkyl, aryl, alkoxy or aryloxy; R<sub>2</sub>, R<sub>2'</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub> = H, halogen, hydroxy, amino, alkyl, aryl, alkoxy or aryloxy, or an alkyl or aryl radical substd by at least one silylated or phosphorylated group; M = a metal or a metallic or boron group that can complex with the phosphorus; R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub> = H, halogen, hydroxy, amino, alkyl, aryl, alkoxy or aryloxy; Y<sub>1</sub> = O, S or N-R<sub>11</sub>; R<sub>11</sub> = H, alkyl, aryl, or a silylated group; Y<sub>2</sub> = O, S, an electron doublet, or NR<sub>11</sub>; R<sub>5</sub>, R<sub>5'</sub>, R<sub>5''</sub> = H, amino, alkyl, alkoxy, aryloxy, or aryl; R<sub>6</sub>, R<sub>6'</sub> = 4 - 6 membered homocyclic or heterocyclic chains closed through the P atom; and R = a group containing a carbon attached to the functional group P and attached through a covalent bond to the rest of the dendrimer molecule thus formed.

**Inventor(s):** CAMINADE ANNE MARIE  
MAJORAL JEAN PIERRE  
SLANY MICHAEL

**Patent Assignee:** CENTRE NAT RECH SCIENT

**Orig. Patent Assignee:** CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS; 3 RUE MICHEL ANGE 75794 PARIS CEDEX 16 (FR)

FamPat family	Numéro de publication	Kind	Date de publication	Liens		
	FR2734268	A1	19961122			
	STG:	Application for patent of invention, (first publ.)				
	AP :	1995FR-0006281 19950519				
	FR2734268	B1	19970704			
	STG:	Patent of invention (second publication)				

**Priority Details:** 1995FR-0006281 19950519

©Questel

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 734 268

(21) N° d'enregistrement national :  
95 06281

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 08 G 73/02

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19.05.95.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS ETABLISSEMENT  
PUBLIC A CARACT SCIENT ET TECH — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 22.11.96 Bulletin 96/47.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(72) Inventeur(s) : CAMINADE ANNE MARIE, MAJORAL  
JEAN PIERRE et SLANY MICHAEL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

(54) NOUVEAUX DENDRIMERES FONCTIONNELS A TERMINAISONS PHOSPHOREES ET LEUR PROCEDE DE  
PREPARATION.

(57) Un nouveau dendrimère fonctionnel comprend une molécule d'un dendrimère de base formée d'un cœur, au moins quatre couches de branches dendritiques superposées à partir du cœur et définissant, en surface de la molécule, un ou plusieurs sites périphériques terminaux, et comporte au moins une pluralité de groupement fonctionnel phosphorés R-[P], où R est un groupe comprenant un carbone lié au radical phosphoré [P] qui peut être phosphine, phosphinate, complexe métallique ou boré de phosphore, phosphate, phosphorane ou spirophosphorane.

Dans le procédé de l'invention, on greffe ces groupements par substitution ou addition sur la totalité d'un site périphérique terminal.

FR 2 734 268 - A1



NOUVEAUX DENDRIMERES FONCTIONNELS A TERMINAISONS  
PHOSPHOREES ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

L'invention concerne des nouveaux  
5 dendrimères fonctionnels à terminaisons périphériques  
phosphorées.

Les dendrimères (appelés aussi molécules cascades, on molécules fractales ou arborols) sont des molécules polymériques à structure en étoile éclatée  
10 ("starburst" en anglais) obtenus par greffages successifs d'unités répétitives à partir d'un cœur.

Des définitions et exemples de dendrimères et leurs procédés de préparation peuvent être trouvés dans les brevets US-4.507.466, US-4.558.120, US-4.568.737,  
15 US-4.587.329 et US-4.631.337, et EP-A-0 271 180.

Bien que les principes théoriques à la base des dendrimères soient connus, notamment des brevets suscités, la synthèse effective de ces macromolécules de façon homogène, pure et dans des conditions économiques  
20 compatibles avec une exploitation industrielle pose de nombreux problèmes non résolus.

Ainsi, des dendrimères présentant des extrémités terminales diverses directement à l'issue de leur synthèse en générations successives, ont été  
25 théoriquement cités, notamment dans certains brevets suscités. C'est en effet un intérêt bien connu des dendrimères de présenter une forte densité de terminaisons, et donc de fonctions, à leur périphérie. Néanmoins, aucun exemple concret n'est donné de telles molécules présentant des  
30 fonctions phosphorées (phosphines, phosphinates, phosphates, phosphonates, phosphoranes, spirophosphoranes...).

Or, la préparation de telles macromolécules et le greffage sélectif en surface de fonctions phosphorées déterminées n'ont pas pu être obtenus jusqu'à maintenant.  
35 Cela est tout particulièrement vrai pour des dendrimères dont le nombre de générations est élevé, -notamment supérieur ou égal à 4- pour présenter une densité intéressante de fonctions périphériques et en particulier

un nombre de fonctions en surface supérieur à 1 000, plus particulièrement supérieur à 5 000-.

En outre, certains dendrimères présentant des sites périphériques terminaux à phosphore neutre ou à 5 phosphonium ont été décrits. Néanmoins, il est clair que la structure du site terminal obtenu, et ses propriétés, sont étroitement dépendantes de la structure des unités répétitives internes du dendrimère qui, elle, est choisie pour obtenir le dendrimère avec un nombre de générations 10 aussi élevé que possible.

Ainsi, la publication "A General Synthetic Strategy For Neutral Phosphorus - Containing Dendrimers", Nathalie Launay, Anne-Marie Caminade, Roger Lahana, Jean-Pierre Majoral, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 15 No. 15/16, p. 1589-1592, illustre un exemple de dendrimère phosphoré à quatre générations.

Plus récemment, la publication "Synthesis and Reactivity of Unusual Phosphorus Dendrimer - A Useful Divergent Growth Approach Up to the Seventh Generation", 20 Nathalie Launay, Anne-Marie Caminade, Jean-Pierre Majoral, Journal of American Chemical Society, 1995, tome 117, pages 3382-3383, décrit un exemple de ce dendrimère jusqu'à la septième génération. En outre, cette dernière publication décrit la réactivité de ce dendrimère avec des 25 composés organiques tels que l'acétylméthylène triphénylphosphorane, la pipérazine, la 4-aminobenzo-15 couronne-5 et la bisallylamine.

Par contre, la réactivité et le greffage de fonctions spécifiques à phosphore neutre où le phosphore 30 est lié à trois atomes (par exemple les phosphines ou les phosphinates), ou à quatre atomes (par exemple, les phosphonates, et plus particulièrement encore les phosphates), les phosphoranes et les spirophosphoranes sont mal maîtrisés et posent des problèmes. En effet, ces 35 fonctions ont des comportements réactionnels spécifiques qui peuvent être très différents d'une fonction à une autre selon notamment l'indice de coordination du phosphore.

Dans ce contexte, l'invention vise à

proposer de nouveaux dendrimères fonctionnels, et leur procédé de préparation, pouvant présenter des terminaisons fonctionnelles phosphorées diverses.

Ainsi, l'invention vise à résoudre le 5 problème général du greffage de diverses terminaisons fonctionnelles phosphorées non chargées (électroniquement neutres) sur un dendrimère, dans des conditions économiques compatibles avec une exploitation industrielle, c'est-à-dire avec des rendements quantitatifs, à partir de produits 10 de départ peu coûteux, et des durées de réaction faibles.

L'invention vise aussi à proposer des dendrimères tels que mentionnés ci-dessus pouvant présenter un nombre de générations élevé -notamment d'au moins quatre et pouvant aller jusqu'à douze- dont les sites 15 périphériques terminaux comportent des terminaisons fonctionnelles phosphorées sélectivement greffées à la surface du dendrimère.

L'invention vise plus particulièrement à proposer un dendrimère comprenant en surface plus de 1 000, 20 notamment plus de 6 000, voire même plus de 10 000 fonctions phosphorées.

L'invention vise aussi à proposer de nouveaux dendrimères comprenant en surface des fonctions incorporant au moins un atome de phosphore trivalent (dont 25 l'indice de coordination est trois), et/ou des fonctions phosphines et/ou phosphinates.

L'invention vise aussi à proposer de nouveaux dendrimères tels que mentionnés ci-dessus qui en outre présentent une grande stabilité.

30 Un dendrimère est un polymère monodispersé dont les caractéristiques structurales sont :

1) un cœur, dit cœur dendritique, formé soit d'un simple atome sur lequel sont greffés un certain nombre de groupements fonctionnels, soit d'un ensemble 35 d'atomes déterminé formant un groupement, un hétérocycle ou même un macrocycle, ce cœur pouvant être exclusivement organique, ou inorganique, ou posséder à la fois des groupements organiques et inorganiques ;

2) au moins deux couches identiques ou non superposées à partir du cœur, chaque couche comprenant au moins une série de branches identiques dites branches dendritiques, chaque branche dendritique étant constituée 5 d'un ensemble d'atomes formant une structure déterminée divergente à la périphérie de la couche correspondante.

Le nombre de branches dendritiques de chaque couche est un multiple entier, de coefficient multiplicateur au moins égal à 2, du nombre de branches 10 dendritiques de la couche interne précédente sur laquelle cette couche est superposée. En particulier, les nombres de branches dendritiques des différentes couches forment une suite géométrique de raison entière égale à 2 ou supérieure à 2.

15 La dernière couche externe comprend une pluralité de fonctions chimiques identiques réparties en périphérie, chaque fonction constituant ou prolongeant l'extrémité libre d'une desdites branches dendritiques de la dernière couche.

20 Le nombre de ces fonctions est un multiple entier, de coefficient multiplicateur au moins égal à 2, du nombre de branches dendritiques de ladite dernière couche externe.

Le plus souvent les branches dendritiques 25 de toutes les couches internes du dendrimère sont identiques et constituent donc des unités répétitives.

Les différentes couches sont obtenues en générations successives par des procédés divers de type divergent (si l'on part du cœur) ou convergent (si l'on 30 part d'une ou plusieurs branches dendritiques) à une ou plusieurs étapes. Les dendrimères obtenus à chaque génération, c'est-à-dire ayant un nombre déterminé de couches, peuvent être isolés:

Les différentes couches (internes ou 35 externes) peuvent être, comme le cœur, organiques, inorganiques, ou être constituées d'éléments organiques et inorganiques.

La construction de ces dendrimères peut

être contrôlée de façon rigoureuse. Par exemple, pour construire un dendrimère, une série de branches dendritiques est fixée au cœur et forme une première couche (génération 1) comportant en périphérie les mêmes 5 fonctions externes et, par répétition de la séquence de réactions utilisées pour construire la première génération, une deuxième couche est fixée (génération 2) puis une troisième, une quatrième, etc...

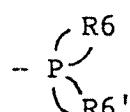
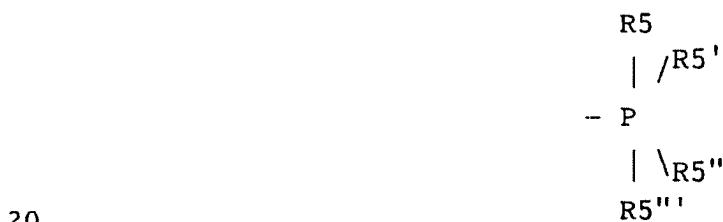
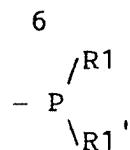
La forme de la molécule présente généralement une forme sphérique à partir des générations 4 ou 5. Un dendrimère présente un ensemble de fonctions chimiques et d'emplacements de même environnement chimique permettant le greffage d'un ou plusieurs groupe(s) fonctionnel(s) réparti(s) à la périphérie du dendrimère.

Dans tout le texte de la présente demande, l'expression "site périphérique terminal" désigne un tel ensemble de fonctions chimiques et d'emplacements périphériques de même environnement chimique.

L'invention concerne donc un dendrimère fonctionnel comprenant une molécule d'un dendrimère de base formée d'un cœur, au moins quatre couches superposées de branches dendritiques à partir du cœur et définissant, en surface de la molécule, un ou plusieurs sites périphériques terminaux, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques, chaque groupe fonctionnel complémentaire étant distinct d'une branche dendritique, chaque pluralité de groupes fonctionnels complémentaires étant greffée par substitution ou addition sur la totalité d'au moins un site périphérique terminal du dendrimère de base, avec un groupe fonctionnel complémentaire greffé sur chaque emplacement dudit site périphérique terminal, et en ce qu'au moins un tel groupe fonctionnel complémentaire comporte au moins un groupement fonctionnel phosphoré de formule :

35 --- R - [P]

où  $[P]$  est un radical fonctionnel phosphoré choisi parmi l'un des radicaux de formule :



25 où P est le phosphore,

R1, R1' sont des groupes identiques ou différents formés de l'hydrogène, ou d'un radical amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle,

30 R2, R2' sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, ou d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle, ou d'un radical alkyle ou aryle substitué par au moins un groupement silylé ou phosphoré,

35 R3, R3' sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle, ou d'un radical alkyle ou aryle substitué par au moins un groupement silylé ou phosphoré,

M est un métal ou un groupement métallique ou boré apte à former un complexe avec le phosphore,

R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub> sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, ou d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle 5 ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle,

Y<sub>1</sub> est l'oxygène, ou le soufre, ou un radical N-R<sup>11</sup> où R<sup>11</sup> est un hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle, ou un radical silylé,

10 Y<sub>2</sub> est l'oxygène, ou le soufre, ou un doublet électronique, ou un radical N-R<sup>11</sup> où R<sup>11</sup> est un hydrogène, un radical alkyle ou aryle ou un radical silylé,

R<sub>5</sub>, R<sub>5'</sub>, R<sub>5''</sub>, R<sub>5'''</sub> sont des groupes identiques ou différents formés de l'hydrogène, ou d'un radical amino, ou 15 d'un radical alkyle ou alcoxyle ou aryloxyle ou aryle,

R<sub>6</sub>, R<sub>6'</sub> sont des chaînes homocycliques ou hétérocycliques identiques ou différentes fermées sur le phosphore et ayant un nombre d'atomes dans la chaîne principale compris entre 4 et 6,

20 et où R est un groupe qui comprend un atome de carbone lié au radical fonctionnel phosphoré [P] et qui est lié par une liaison covalente au reste de la molécule du dendrimère ainsi formé.

Selon l'invention, le dendrimère comporte 25 au moins un groupement fonctionnel phosphoré en position extrême périphérique dudit groupe fonctionnel complémentaire, et de la molécule du dendrimère fonctionnel. Avantageusement et selon l'invention, chaque groupement fonctionnel phosphoré est terminal, c'est-à-dire 30 situé à l'extrémité d'une branche dudit groupe fonctionnel complémentaire, et de préférence à la surface de la molécule.

Un groupe fonctionnel complémentaire d'un dendrimère selon l'invention est un groupe organique dont 35 la structure est déterminée pour procurer une propriété déterminée à la molécule (par exemple catalyseur, insecticide, fongicide, pesticide, cosmétique, agent thérapeutique...) et qui est un complément au dendrimère de

base, en ce sens qu'il est distinct d'une branche dendritique ou d'une unité répétitive et n'est pas normalement présent à l'issue d'une étape de génération du dendrimère de base.

5                   Un dendrimère selon l'invention peut comporter une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques occupant la totalité d'un site périphérique terminal. Ainsi, chacun des emplacements périphériques du site périphérique terminal est occupé par  
10 10 ce groupe fonctionnel complémentaire qui se trouve réparti à la surface de la molécule du dendrimère. Autrement dit, le nombre de groupes fonctionnels complémentaires de chaque pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques est le même que le nombre d'emplacements du site  
15 périphérique terminal à la périphérie du dendrimère.

Un dendrimère selon l'invention peut comporter une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques occupant plusieurs sites périphériques terminaux, voire même tous les sites  
20 périphériques terminaux. Le dendrimère obtenu est alors monofonctionnel si le groupe fonctionnel complémentaire est monofonctionnel lui-même.

Un dendrimère selon l'invention peut aussi être multifonctionnel et comporter plusieurs pluralités de  
25 groupes fonctionnels complémentaires occupant respectivement des sites périphériques terminaux différents.

Un dendrimère selon l'invention peut aussi être multifonctionnel et comporter un groupe fonctionnel  
30 complémentaire qui est lui-même multifonctionnel en ce sens qu'il comporte plusieurs groupements fonctionnels phosphorés différents (de fonctions différentes), par exemple un groupement fonctionnel phosphine et un groupement fonctionnel phosphinate.

35                   Egalement, un même groupe fonctionnel complémentaire d'un dendrimère selon l'invention peut comporter plusieurs groupements fonctionnels phosphorés identiques en position extrême d'une même branche ou de

branches différentes. Ainsi, chaque groupe fonctionnel complémentaire peut être monophosphoré ou au contraire polyphosphoré.

De même, chaque groupement fonctionnel phosphoré peut être aussi monophosphoré ou polyphosphoré. Comme exemple de groupement fonctionnel polyphosphoré, on peut citer ... CH [phosphine] [phosphinate]. Ainsi, le carbone terminal de R peut être lié à deux radicaux phosphorés [P] identiques ou différents.

On peut classer les radicaux phosphorés pouvant être incorporés dans un groupement fonctionnel phosphoré d'un dendrimère selon l'invention en familles présentant chacune des particularités et des avantages :

- des radicaux où le phosphore est lié par trois liaisons covalentes à trois atomes (indice de coordination égal à 3) ;  
 . phosphines, phosphinates ... :

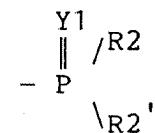


. les complexes métalliques ou borés correspondants :



- des radicaux où le phosphore est lié par quatre liaisons covalentes à quatre atomes (indice de coordination égal à 4):

30 . phosphonates, ... :



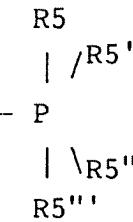
. phosphates, ... :



- des radicaux où le phosphore est lié par cinq liaisons covalentes à cinq atomes (indice de coordination égal à 5) :

. phosphoranes :

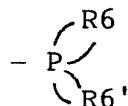
5



10

. spirophosphoranes :

15



L'invention concerne chacune de ces familles, ainsi que leurs combinaisons sur un même dendrimère.

20

Ainsi, l'invention concerne plus particulièrement :

- un dendrimère comprenant en surface au moins un groupement phosphine ou un complexe métallique ou boré de groupement phosphine,

25

- un dendrimère comprenant en surface au moins un groupement phosphinate ou un complexe métallique ou boré de groupement phosphinate,

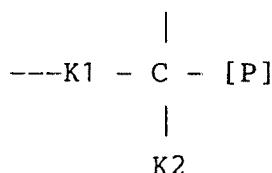
- un dendrimère comprenant en surface au moins un groupement phosphorane,

30

- un dendrimère comprenant en surface au moins un groupement spirophosphorane.

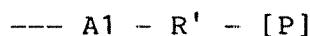
L'invention concerne aussi un dendrimère caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques de

35 formule :



où C est le carbone, et K1, K2 sont des chaînes organiques dont l'une au moins comprend au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore, le silicium, le bore, le soufre, l'arsenic ou le germanium, K1 étant liée 5 par une liaison covalente au reste de la molécule du dendrimère ainsi formé.

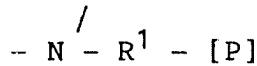
Plus particulièrement, l'invention concerne un dendrimère caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques 10 de formule :



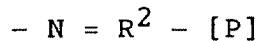
où A1 est un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore, le silicium, le bore, le soufre, l'arsenic ou le germanium, et R' est un atome de carbone ou une chaîne 15 carbonée interposée entre A1 et [P].

Plus particulièrement, A1 est l'azote et le dendrimère selon l'invention comporte au moins une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques de formule :

20



ou

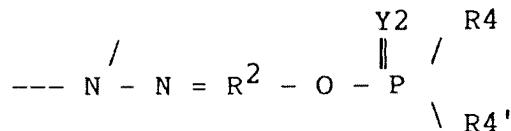


25 où N est l'azote,

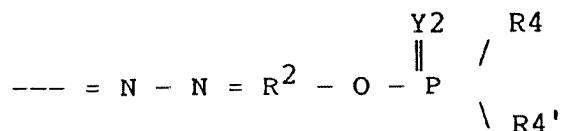
R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent un atome de carbone ou une chaîne carbonée interposée entre N et [P].

Avantageusement, R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> représente une chaîne hydrocarbonée. Plus particulièrement, l'invention 30 concerne un tel dendrimère où R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> comprend un atome de carbone reliant l'azote A1 à un phosphore du radical phosphoré [P].

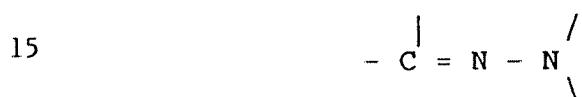
Plus particulièrement, l'invention concerne un dendrimère caractérisé en ce qu'il comprend au moins une 35 pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques de formule :



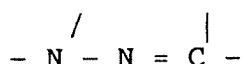
ou



L'invention concerne aussi un dendrimère caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de 10 groupes fonctionnels complémentaires indentiques, chaque groupe fonctionnel complémentaire étant greffé sur un emplacement dudit site périphérique terminal par l'intermédiaire d'un motif hydrazone de formule générale :

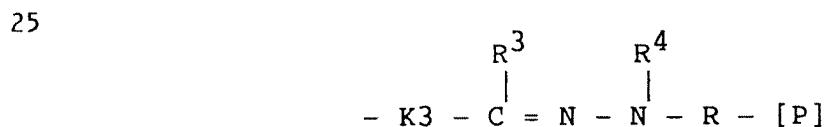


ou



20

Plus particulièrement, l'invention concerne un dendrimère caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques de formule :



30 où  $R^3$  est l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle,  
 $R^4$  est l'hydrogène ou un radical alkyle -notamment méthyle- ou aryle, ou un autre groupement fonctionnel phosphoré identique ou différent du groupement fonctionnel phosphoré greffé sur le même atome d'azote,

K3 est une fraction de branche dendritique directement greffée, dans le dendrimère de base, à une branche dendritique de la génération précédente. Avantageusement et selon l'invention, K3 est le groupe de formule :

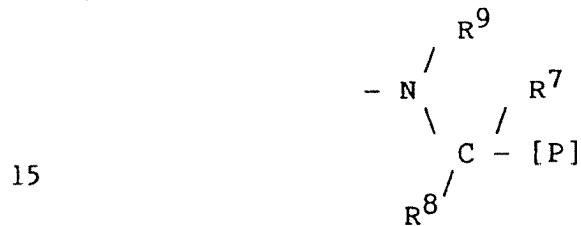
$$- \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 -$$

où O est l'oxygène, et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> est un noyau benzénique.  
Egalement avantageusement, R est le groupe de formule :



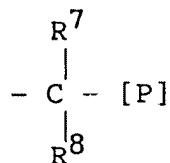
où R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont l'hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle.

10 L'invention concerne aussi un dendrimère caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques de formule :

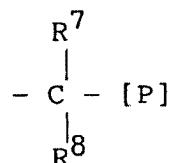


où R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> sont l'hydrogène ou des radicaux alkyles ou aryles identiques ou différents, et

20 R<sup>9</sup> est l'hydrogène, ou un radical alkyle, propargyle, alkyle ou aryle, ou un groupe

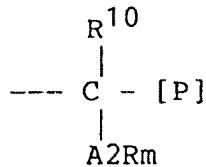


25 identique ou différent du groupe



30 greffé sur le même atome d'azote. Avantageusement et selon l'invention, ledit groupement fonctionnel phosphoré est greffé sur un site périphérique terminal et forme un groupe fonctionnel complémentaire du dendrimère.

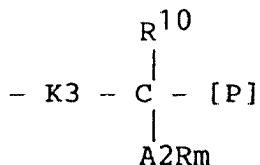
35 L'invention concerne aussi un dendrimère caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques de formule :



5 où A2 est un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore, le silicium, le bore, le soufre,

10 Rm sont m ( $m \geq 1$ ) groupes choisis parmi l'hydrogène, ou un radical silylé, phosphoré, ou boré, ou un radical alkyle ou aryle,

15  $R^{10}$  est l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle. Plus particulièrement et selon l'invention, le dendrimère comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques de formule :

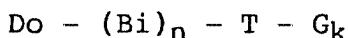


20 où K3 est une fraction de branche dendritique directement greffée, dans le dendrimère de base, à une branche dendritique de la couche interne précédente. Par exemple, K3 est le groupe de formule :



25 où O est l'oxygène et  $\text{C}_6\text{H}_4$  est un noyau benzénique.

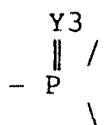
Avantageusement et selon l'invention, le dendrimère répond à la formule :



30 où  $\text{D}_0$  est un cœur dendritique, n est le nombre de générations du dendrimère de base Bi sont des branches dendritiques des n couches du dendrimère de base,

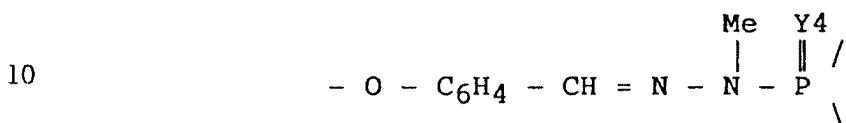
T représente le(s) site(s) périphérique(s) terminal(aux) de la dernière couche du dendrimère de base, et

35  $\text{G}_k$  représente une (ou des) pluralité(s) de groupes fonctionnels complémentaires identiques. n peut être compris entre 4 et 12. Un dendrimère selon l'invention comporte avantageusement au moins un site périphérique terminal T de formule :



où P est le phosphore,

5 Y<sub>3</sub> est l'oxygène, le soufre, ou un radical N - R<sup>11</sup>, où R<sup>11</sup> est un radical alkyle ou aryle. En outre, avantageusement et selon l'invention, les branches dendritiques Bi sont de formule :



où O est l'oxygène,

C est le carbone,

15 H est l'hydrogène,

N est l'azote,

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> est le noyau benzénique,

P est le phosphore,

Me est le radical méthyle,

20 Y<sub>4</sub> est l'oxygène, le soufre ou un radical N-R<sup>11</sup>, où R<sup>11</sup> est un hydrogène, un radical alkyle ou aryle, ou un radical silylé.

Le cœur dendritique Do d'un dendrimère selon l'invention est avantageusement un cœur phosphoré tel que X = P Cl<sub>3</sub> (où X est l'oxygène ou le soufre), ou P<sub>3</sub> N<sub>3</sub> Cl<sub>6</sub> ...

30 Un dendrimère selon l'invention comporte en surface plus de 1 000 -notamment plus de 6 000-, voire même plus de 10 000 groupements fonctionnels phosphorés. Plus particulièrement, selon l'invention et dans les essais réalisés mentionnés ci-après, un dendrimère selon l'invention comporte en surface un nombre de groupements fonctionnels phosphorés compris entre 24 et 6 144. On peut aussi obtenir un dendrimère de douzième génération selon 35 l'invention comportant 12 288 groupements fonctionnels phosphorés.

L'invention concerne en outre un procédé de préparation d'un dendrimère fonctionnel selon l'invention dans lequel on prépare une molécule d'un dendrimère de base

formée d'un cœur, au moins quatre couches de branches dendritiques superposées à partir du cœur et définissant, en surface de la molécule, un ou plusieurs sites périphériques terminaux, caractérisé :

5 - en ce qu'on choisit au moins un groupe fonctionnel complémentaire, qui est distinct d'une branche dendritique, et qui comporte au moins un groupement fonctionnel phosphoré de formule :

10  $\text{--- R --- [P]}$

où  $[P]$  est un radical fonctionnel phosphoré choisi parmi l'un des radicaux de formule :

15

$$\begin{array}{c} /R1 \\ - P \\ \backslash R1' \end{array}$$

20

$$\begin{array}{c} Y1 /R2 \\ \parallel \\ - P \\ \backslash R2' \end{array}$$

25

$$\begin{array}{c} M /R3 \\ \uparrow \\ - P \\ \backslash R3' \end{array}$$

$$\begin{array}{c} Y2 /R4 \\ \parallel \\ - O - P \\ \backslash R4' \end{array}$$

30

$$\begin{array}{c} R5 \\ | /R5' \\ - P \\ | \backslash R5'' \\ R5''' \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R6 \\ \text{---} \text{---} \\ \text{---} P \\ \text{---} \text{---} \\ \text{---} R6' \end{array}$$

où P est le phosphore,

R<sub>1</sub>, R<sub>1'</sub> sont des groupes identiques ou différents formés de l'hydrogène, ou d'un halogène ou d'un radical amino, ou 5 d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle,

R<sub>2</sub>, R<sub>2'</sub> sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, ou d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle, ou d'un radical alkyle ou aryle substitué par au 10 moins un groupement silylé ou phosphoré,

R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub> sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle, ou d'un radical alkyle ou aryle substitué par au 15 moins un groupement silylé ou phosphoré,

M est un métal ou un groupement métallique ou boré apte à former un complexe avec le phosphore,

R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub> sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, ou d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle 20 ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle,

Y<sub>1</sub> est l'oxygène, ou le soufre, ou un radical N-R<sup>11</sup> où R<sup>11</sup> est un hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle, ou un radical silylé,

25 Y<sub>2</sub> est l'oxygène, ou le soufre, ou un doublet électronique, ou un radical N-R<sup>11</sup> où R<sup>11</sup> est un hydrogène, un radical alkyle ou aryle ou un radical silylé,

R<sub>5</sub>, R<sub>5'</sub>, R<sub>5''</sub>, R<sub>5'''</sub> sont des groupes identiques ou différents formés de l'hydrogène, ou d'un radical amino, ou 30 d'un radical alkyle ou alcoxyle ou aryloxyle ou aryle,

R<sub>6</sub>, R<sub>6'</sub> sont des chaînes homocycliques ou hétérocycliques identiques ou différentes fermées sur le phosphore et ayant un nombre d'atomes dans la chaîne principale compris entre 4 et 6,

35 et où R est un groupe comprenant un atome de carbone lié au radical fonctionnel phosphoré [P],

- en ce qu'on choisit R et [P] pour que l'édit groupe fonctionnel complémentaire puisse être greffé

sur la totalité d'au moins un site périphérique terminal du dendrimère de base,

- et en ce qu'on greffe par substitution ou addition ledit groupe fonctionnel complémentaire sur la 5 totalité dudit site périphérique terminal du dendrimère de base.

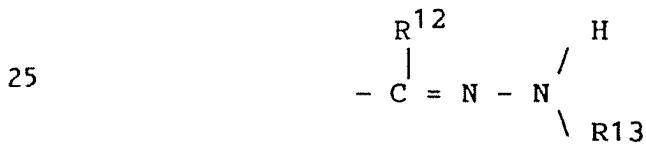
Selon l'invention, on choisit au moins un groupe fonctionnel complémentaire et/ou au moins un groupement fonctionnel phosphoré parmi ceux décrits ci-10 dessus en référence aux dendrimères selon l'invention.

Avantageusement, selon l'invention, dans une première variante du procédé, on prépare un dendrimère de base présentant en surface des fonctions carbonyles



et, pour greffer le(les) groupe(s) fonctionnel(s) complémentaire(s) :

20 . on fait réagir le dendrimère de base avec une  $\text{R}^{13}$ -hydrazine de façon à former, à partir de chaque fonction carbonyle, une terminaison hydrazone de formule :



où  $\text{R}^{13}$  est l'hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle,

$\text{R}^{12}$  est l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle,

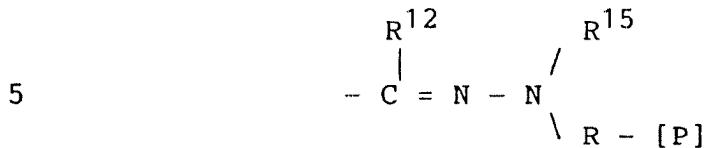
30 . on greffe ensuite au moins un groupement fonctionnel phosphoré (tel que sus-mentionné) sur chaque terminaison hydrazone.

De la sorte, on prépare un dendrimère à motifs hydrazones intermédiaires. Par exemple, et selon 35 l'invention, on fait réagir au moins un alcool phosphoré de formule



sur le dendrimère à terminaisons hydrazones, de façon à

obtenir un dendrimère fonctionnel substitué à terminaisons



où  $R^{15}$  est le radical  $R^{13}$  ou un autre groupement fonctionnel phosphoré identique ou différent de celui greffé sur le même atome d'azote.

Selon l'invention et dans un deuxième variante du procédé, on prépare un dendrimère de base présentant des terminaisons



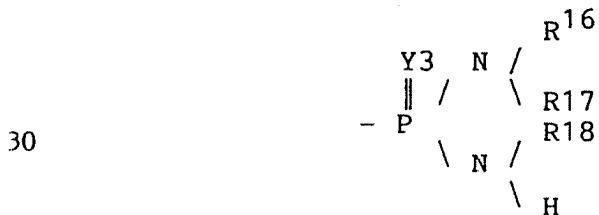
où  $P$  est le phosphore,

Y3 est l'oxygène, le soufre ou un radical  $N-R^{11}$ , où R<sup>11</sup> est un radical alkyle ou aryle,

X est un halogène,

et pour greffer le(s) groupe(s) fonctionnel(s) complémentaire(s),

25 . on réalise une double amination des terminaisons halogénées de façon à obtenir en surface des terminaisons aminées de formule :



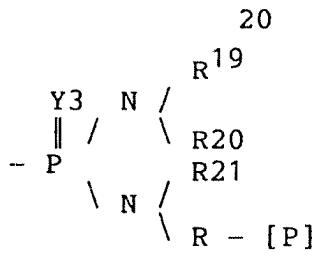
35 où chacun de  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  est l'hydrogène ou un radical alkyle, propargyle, alkyle, ou aryle,

. et on fait régir ces terminaisons aminées avec un alcool phosphoré

$$\text{HO} - \text{R} - [\text{P}]$$

de façon à obtenir un dendrimère fonctionnel substitué à terminaisons

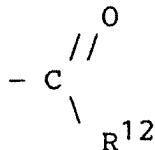
5



où  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$  sont respectivement  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$  ou un autre groupement fonctionnel phosphoré identique ou différent.

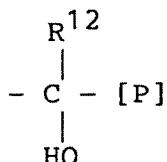
10 Selon l'invention et dans une troisième variante du procédé, on prépare un dendrimère de base présentant en surface des fonctions carbonyles

15



et pour greffer le(s) groupe(s) fonctionnel(s) complémentaire(s), on fait réagir le dendrimère de base avec un composé phosphoré de formule  $\text{H} - [\text{P}]$ , de façon à 20 former, à partir de chaque fonction carbonyle, une terminaison de formule :

25



où  $\text{R}^{12}$  est l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle.

30 L'invention permet ainsi de disposer de dendrimères fonctionnels présentant des fonctions phosphorées en surface et qui en outre :

35 . peuvent être préparés à partir de produits de départ peu onéreux tels que  $\text{SPCl}_3$ ,  $\text{OPCl}_3$ ,  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ,  $\text{HNCH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{PH}$ ,  $(\text{HCHO})_n$ , et avec des rendements excellents, c'est-à-dire dans des conditions économiques compatibles avec une exploitation à l'échelle industrielle,

. sont parfaitement stables, grâce notamment à la présence du groupe carboné  $\text{R}$  reliant chaque

radical fonctionnel phosphoré [P] au reste de la molécule,  
sont parfaitement solubles dans la plupart des solvants organiques usuels (THF, chloroforme, dichlorométhane, dioxane...),

5 . peuvent présenter des fonctions phosphorées variées, et être mono ou multifonctionnels,  
. peuvent comporter un nombre considérable et donc une forte densité de fonctions phosphorées.

L'invention concerne en outre des nouveaux 10 dendrimères fonctionnels et leur procédé de fabrication présentant en combinaison tout ou partie des caractéristiques ci-dessus ou ci-après mentionnées.

D'autres caractéristiques et avantages de 15 l'invention apparaîtront des exemples et des figures dans lesquelles :

20 - la figure 1 est une vue schématique en projection plane d'un exemple de dendrimère de base de dixième génération (à 10 couches) pouvant servir de produit de départ pour la préparation d'un dendrimère fonctionnel selon l'invention,

25 - la figure 2 est un schéma réactionnel illustrant un exemple de procédé de préparation des dendrimères de base jusqu'à la génération 12 similaires au dendrimère de base de la figure 1,

30 - les figures 3 à 19 sont des schémas réactionnels illustrant les procédés de préparation selon l'invention des dendrimères fonctionnels selon l'invention décrits dans les exemples 1 à 17 ci-après,

35 - la figure 20 est une vue schématique en projection plane du dendrimère fonctionnel selon l'invention de l'exemple 16 ci-après.

De façon traditionnelle, dans toute la présente demande et sur les figures, "Ph" représente un phényle, "Me" représente un méthyle, "Et" représente un éthyle, et les lignes brisées représentent des chaînes carbonées.

On prépare tout d'abord un dendrimère de base comprenant entre 4 et 12 couches de branches

dendritiques (générations 4 à 12) par exemple en utilisant le procédé de synthèse représenté figure 2 et décrit ci-après.

Sur la figure 2, on a représenté la formation de la première couche (c'est-à-dire la première génération), qui se fait en plusieurs étapes à partir du cœur dendritique  $SPCl_3$  (trichlorothiophosphine).

Le dendrimère de base peut présenter, pour chaque génération, soit des fonctions périphériques halogénées, notamment chlorées, soit des fonctions périphériques carbonyles, notamment aldéhydes.

Dans une première étape, on prépare un trialdéhyde de la façon suivante :

A une solution hétérogène de 0,1 mol (2,4 g) d'hydrure de sodium dans 100 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à température ambiante et sous argon une solution de 0,082 mole (10 g) d'hydroxybenzaldéhyde dans 150 ml de THF. Il se forme un dégagement gazeux d'hydrogène et un précipité marron qui est le sel de sodium de l'hydroxybenzaldéhyde. On laisse 2 heures sous agitation à température ambiante, puis on filtre. Le précipité est lavé avec 50 ml de THF, puis évaporé à sec pour donner une poudre marron.

Une solution de 0,025 mole (2,54 ml) de trichlorothiophosphine dans 300 ml de THF est ajoutée sur la poudre marron du sel de sodium de l'hydroxybenzaldéhyde obtenue précédemment, à température ambiante. On laisse ce mélange 20 heures sous agitation. Le sel de sodium formé est éliminé par centrifugation. Le trialdéhyde phosphoré est obtenu après évaporation à sec du solvant et lavage de la poudre à l'éther (3 x 30 ml). Ce trialdéhyde est caractérisé par RMN  $^{31}P$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$ , infrarouge et analyse élémentaire. Le rendement est supérieur à 93 %.

Dans une deuxième étape, on prépare la première génération du dendrimère de base à extrémités périphériques chlorées de la façon suivante.

A une solution de 0,025 mole de  $H_2N-N(Me)P(S)Cl_2$  dans 100 ml de chloroforme, on ajoute

0,008 mole (3,40 g) du trialdéhyde obtenu précédemment. On laisse le mélange sous agitation à température ambiante pendant 12 heures. On évapore à sec et la poudre obtenue est lavée trois fois avec un mélange pentane/éther (1/2).

5 Le dendrimère de base de première génération (6 extrémités Cl) est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche. Le rendement est quantitatif.

10 Ce dendrimère est caractérisé par RMN  $^{31}P$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$ , infrarouge, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

On prépare ensuite la première génération du dendrimère de base à extrémités aldéhydes de la façon suivante.

15 La procédure est identique à celle décrite lors de la première étape, en utilisant 0,05 mole de sel de sodium de l'hydroxybenzaldéhyde et 0,008 mole du dendrimère de première génération (à extrémités Cl). Le dendrimère à 6 extrémités CHO est obtenu avec un rendement supérieur à 95 % et caractérisé par RMN  $^{31}P$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$ , infrarouge, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

20 Pour la synthèse de la deuxième génération du dendrimère de base (12 extrémités Cl), la procédure est identique à celle de la deuxième étape décrite ci-dessus, en utilisant 0,025 mole de  $H_2N-N(Me)P(S)Cl_2$  et 0,004 mole (5,7 g) de dendrimère de première génération à 6 extrémités aldéhydes.

25 Le dendrimère de deuxième génération (12 extrémités Cl) est isolé sous forme de poudre blanche avec un rendement supérieur à 93 % et caractérisé par RMN  $^{31}P$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$ , infrarouge, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

30 La construction du dendrimère de base peut être poursuivie pour obtenir les générations supérieures en utilisant alternativement les procédures décrites dans la première et la deuxième étapes. Tous les produits ont été isolés, avec des rendements supérieurs à 92 % et caractérisés par RMN  $^{31}P$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$ , infrarouge et analyse élémentaire jusqu'à la douzième génération (12 288

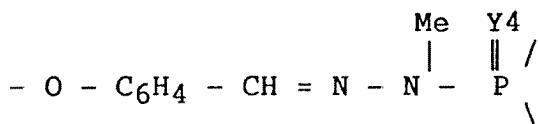
extrémités Chlore).

La figure 1 est une vue en projection plane qui donne une représentation du dendrimère de base de dixième génération qui peut ainsi être obtenu avec un site 5 périphérique terminal chloré ou aldéhyde.

Ce dendrimère de base répond donc à la formule : DO - (Bi)<sub>10</sub> - T

10 où Do est  $S = P / \backslash$

Bi est :



15

T est le chlore ou O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=O

A partir de ces dendrimères de base, on a préparé des dendrimères fonctionnels selon l'invention conformément aux exemples 1 à 17 ci-après.

20 Sur les figures 3 à 19 représentant les schémas réactionnels mis en oeuvre dans ces exemples, on n'a représenté qu'une seule extrémité d'une branche dendritique de la dernière couche de chaque dendrimère. Il est entendu que toutes les branches dendritiques de cette 25 dernière couche extrême présentent les mêmes extrémités. Le nombre de ces extrémités est indiqué en indice aux rectangles qui schématisent les dendrimères.

30 Les dendrimères décrits dans les exemples sont caractérisés par résonance magnétique nucléaire <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire.

#### EXAMPLE 1 :

On prépare un dendrimère fonctionnel de 10ème génération à extrémités phosphines par substitution 35 de la méthylhydrazone sur les sites périphériques terminaux à extrémités aldéhydes. Le schéma réactionnel est celui représenté figure 3.

Dans une première étape, on prépare un dendrimère substitué par la méthylhydrazone de la façon 40 suivante :

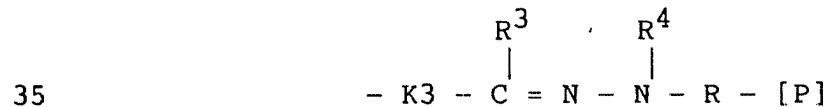
A une solution du dendrimère de base de 10ème génération (figure 1) à extrémités aldéhydes (1,02 g ;  $10^{-6}$  mole) dans 20 ml de chloroforme, on ajoute goutte à goutte et très lentement une solution de 5 monométhylhydrazine (0,33 ml ;  $6,2 \cdot 10^{-3}$  mole, soit 100 % d'excès) dans 15 ml de chloroforme et à température ambiante. On laisse ce mélange réagir 2 heures à température ambiante, puis on évapore le solvant sous vide, ainsi que l'excès de méthylhydrazine. On obtient une poudre 10 blanche, qui est lavée par 10 ml d'éther. Le dendrimère à extrémités méthylhydrazones est isolé sous forme de poudre blanche avec un rendement supérieur à 90 %.

Dans une deuxième étape, on greffe (par substitution) des groupements phosphines (un phosphine par 15 méthylhydrazone) de la façon suivante.

Une solution du dendrimère à extrémités méthylhydrazones obtenue précédemment (1,11 g ;  $10^{-6}$  mole) dans 20 ml de tétrahydrofurane THF, est ajoutée à une solution de  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{OH}$  (0,67 g ;  $3,072 \cdot 10^{-3}$  mole) dans 10 ml 20 de tétrahydrofurane THF. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 65°C pendant trois jours dans un récipient clos. Le solvant est ensuite évaporé à sec, pour donner une huile jaune qui est lavée deux fois avec 13 ml d'un mélange 25 pentane/éther (1/1). Un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphines est alors obtenu sous forme d'une poudre blanche, avec un rendement supérieur à 85 %.

La caractérisation de cette poudre blanche par les procédés de caractérisation démontre la présence de 3072 groupements fonctionnels phosphines ----  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ .

30 Ce dendrimère fonctionnel comprend donc 3072 groupes fonctionnels complémentaires de formule :



où  $\text{K}3$  est  $-\text{O-C}_6\text{H}_4-$

$\text{R}^3$  est l'hydrogène,

$\text{R}^4$  est le méthyle,

R est  $\text{CH}_2$

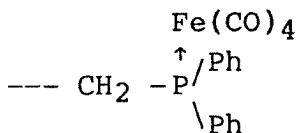
[P] est  $-\text{PPh}_2$

EXEMPLE 2 :

On prépare un complexe du fer sous forme 5  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  du dendrimère fonctionnel de 10ème génération à extrémités phosphines préparé à l'exemple 1. Le schéma réactionnel est celui représenté figure 4.

A une solution du dendrimère fonctionnel de 10ème génération à extrémités phosphines obtenu à l'exemple 10 1 (1,72 g ;  $10^{-6}$  mole) dans 30 ml de THF, on ajoute à température ambiante 1,13 g ( $3,1 \cdot 10^{-3}$  mole) de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  sous forme de poudre. On laisse le mélange sous agitation pendant 12 heures, puis on filtre et on évapore à sec le solvant. On obtient une huile marron, qui est lavée deux 15 fois à l'éther. Le complexe final est isolé sous forme d'une poudre marron, avec un rendement supérieur à 85 %.

Le complexe est caractérisé par RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , infrarouge et analyse élémentaire. Il s'agit d'un dendrimère fonctionnel présentant 20 3072 groupements fonctionnels phosphorés de formule :



25 EXEMPLE 3 :

On prépare un dendrimère fonctionnel de 10ème génération à extrémités phosphines par substitution de l'hydrazone selon le schéma réactionnel de la figure 5.

Dans une première étape, on prépare un 30 dendrimère substitué par l'hydrazone de la façon suivante :

A une solution biphasique de  $[\text{H}_2\text{NNH}_2 ; 1,5 \% \text{ H}_2\text{O}]$  (32 ml ; 1 mole ; très grand excès) dans 30 ml de dichlorométhane, on ajoute goutte à goutte une solution de dendrimère de base de 10ème génération (figure 1) à 35 extrémités aldéhydes (1,02 g ;  $10^{-6}$  mole) à température ambiante et sous très forte agitation. L'agitation est maintenue pendant deux heures, puis on laisse décanter le mélange réactionnel. On conserve la phase organique (inférieure), dont on évapore le solvant. Le résidu ainsi

obtenu est lavé avec  $3 \times 10$  ml d'éther, pour donner un dendrimère à extrémités hydrazones sous forme d'une poudre blanche, avec un rendement supérieur à 90 %.

Dans une deuxième étape, on greffe des 5 groupements phosphines (deux phosphines par hydrazone) de la façon suivante.

Une solution du dendrimère à extrémités hydrazones obtenu précédemment (1,06 g ;  $10^{-6}$  mole) dans 20 ml de THF est ajoutée à une solution de  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{OH}$  10 (1,34 g ;  $6,144 \cdot 10^{-3}$  mole) dans 15 ml de THF. Le mélange est agité 24 heures à température ambiante, puis le solvant est évaporé pour donner une huile jaune, qui est lavée deux fois avec 20 ml d'un mélange pentane/éther (1/1). Un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphines est obtenu 15 sous forme d'une poudre blanche avec un rendement supérieur à 90 %.

La caractérisation de cette poudre blanche par les procédés de caractérisation ci-dessus décrits démontre la présence de 6144 groupements fonctionnels 20 phosphines  $\text{---CH}_2\text{PPh}_2$ .

EXEMPLE 4 :

On prépare un dendrimère fonctionnel de 10ème génération à extrémités phosphinates selon le schéma réactionnel de la figure 6.

Une solution de dendrimère à extrémités méthylhydrazones obtenu à l'issue de la première étape de l'exemple 1 (1,11 g ;  $10^{-6}$  mole) dans 20 ml de tétrahydrofurane est ajoutée à une solution de  $(\text{PhO})_2\text{P---CH}_2\text{---OH}$  10 (0,762 g ;  $3,072 \cdot 10^{-3}$  mole) dans 10 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à  $65^\circ\text{C}$  pendant deux jours. Le solvant est ensuite évaporé à sec et le résidu est lavé deux fois avec 15 ml 30 d'un mélange pentane/éther (1/1). Un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphinates est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement supérieur à 80 %.

La caractérisation démontre la présence de 3072 groupements fonctionnels phosphinates  $\text{---CH}_2\text{---P(OPh)}_2$ .

EXAMPLE 5 :

On prépare un dendrimère fonctionnel de 10ème génération à extrémités phosphates selon schéma réactionnel de la figure 7.

5



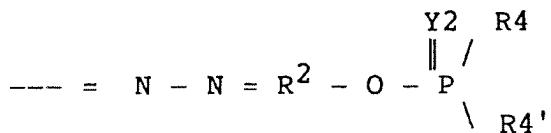
Une solution de  $(\text{PhO})_2 \text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO})$  (1,09 g ;  $3,072 \cdot 10^{-3}$  mole) dans 10 ml de dichlorométhane est ajoutée à une solution du dendrimère à extrémités hydrazones décrit dans l'exemple 3 (1,06 g ;  $10^{-6}$  mole) 10 dans 20 ml de dichlorométhane. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé, et un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphates est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement supérieur à 95 %.

15

La caractérisation démontre la présence de 3072 fonctions terminales phosphates  $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{P}(\text{OPh})_2$ .



Ainsi, le dendrimère comprend 3072 20 groupements fonctionnels phosphorés de formule :



25

où  $\text{R}^2$  est  $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$

$\text{Y}_2$  est l'oxygène

$\text{R}^4$  et  $\text{R}^4'$  sont  $\text{O}-\text{Ph}$

EXAMPLE 6 :

On prépare un dendrimère fonctionnel de 30 10ème génération à extrémités phosphates selon le schéma réactionnel de la figure 8.

Dans une première étape, on prépare un dendrimère à extrémités méthylhydrazines de la façon suivante.

35

A une solution de monométhylhydrazine (26,5 ml ; 0,5 mole, très grand excès) dans 50 ml de chloroforme, on ajoute très lentement et à  $-50^\circ\text{C}$  une solution du dendrimère de base de 10ème génération (figure 1) à extrémités chlorées (0,757 g ;  $10^{-6}$  mole) dans

40

30 ml de chloroforme. On laisse le mélange sous agitation

pendant deux heures à cette température, puis on laisse lentement revenir à température ambiante (toute une nuit). Le mélange est ensuite centrifugé pour éliminer le chlorhydrate de méthylhydrazine. La solution est ensuite 5 évaporée à sec (sous vide) pour donner un résidu qui est lavé deux fois avec 20 ml d'éther. Un dendrimère à 3072 extrémités méthylhydrazines est alors obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement supérieur à 85 %.

Dans une deuxième étape, on greffe des  
10 groupements phosphates (un phosphate par méthylhydrazine)  
de la façon suivante.

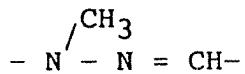


Une solution de  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO})$  (1,09 g ;  $3,072 \cdot 10^{-3}$  mole) dans 10 ml de dichlorométhane est ajoutée à une solution du dendrimère à extrémités méthylhydrazines obtenu précédemment (0,786 g ;  $10^{-6}$  mole) dans 20 ml de dichlorométhane. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. On obtient un dendrimère fonctionnel sous forme d'une poudre blanche avec un rendement quantitatif (supérieur à 95 %).

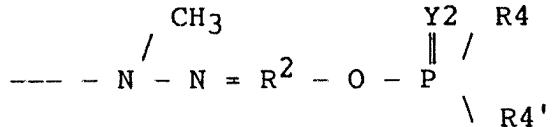
La caractérisation démontre la présence de 3072 fonctions terminales phosphates - - -  $C_6H_4-O-P(OPh)_2$



En outre, ces fonctions sont greffées sur  
25 le phosphore terminal du dendrimère de base par  
l'intermédiaire du motif hydrazone :



Autrement dit, le dendrimère fonctionnel obtenu comporte 3072 groupements fonctionnels de formule :



où  $R^2$  est  $CH-C_6H_4$

Y<sub>2</sub> est l'oxygène

R4 et R4' sont O-Ph

**EXAMPLE 7 :**

On prépare un dendrimère fonctionnel de

10ème génération à extrémités spirophosphoranes selon le schéma réactionnel de la figure 9.

Une solution de spirophosphorane  $(OCH_2 - CH_2O)_2$  ( $P - OC_6H_4CHO$ ) (0,8 g ;  $3,08 \cdot 10^{-3}$  mole) dans 5 10 ml de dichlorométhane est ajoutée à une solution du dendrimère à extrémités hydrazones obtenu à l'issue de la première étape de l'exemple 3 (1,06 g ;  $10^{-6}$  mole) dans 20 ml de dichlorométhane. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé après lavage 10 avec 15 ml d'un mélange pentane/éther (1/1). On obtient un dendrimère fonctionnel présentant 3072 groupements fonctionnels spirophosphoranes en surface avec un rendement supérieur à 90 %.

EXEMPLE 8 :

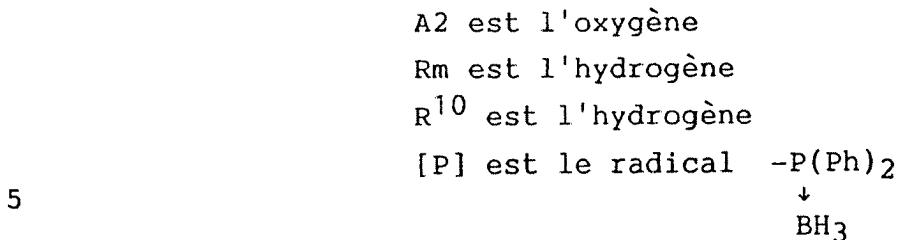
15 On prépare un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphines complexées par le groupement boré  $BH_3$  (borane) selon le schéma réactionnel de la figure 10.

A 1,02 g du dendrimère de base de 10ème génération (figure 1) à extrémités aldéhydes ( $10^{-6}$  mole) 20 dissous dans 10 ml de THF fraîchement distillé, on ajoute 0.615 g ( $3,072 \cdot 10^{-3}$  mole) de diphenylphosphine borane ( $C_6H_5)_2 PH (BH_3)$  et 2  $\mu$ l de triéthylamine ( $1,75 \cdot 10^{-6}$  mole) utilisée comme catalyseur basique. Le mélange réactionnel est agité à 50 °C pendant 48 heures. Après évaporation du 25 solvant et lavages successifs à l'éther (2 x 10 ml) puis à l'acetonitrile (10 ml), on obtient un dendrimère fonctionnel comprenant 3072 groupements fonctionnels à extrémités phosphines borane avec un rendement de 94 % sous forme d'une poudre blanche.

30 Ce dendrimère fonctionnel, obtenu par greffage par addition sur les extrémités aldéhydes de dendrimère de base, comprend donc 3072 groupes fonctionnels complémentaires greffés sur le phosphore terminal du dendrimère de base, et dont la formule est :



où  $K_3$  est  $-O-C_6H_4-$



EXAMPLE 9 :

On prépare un dendrimère fonctionnel à  
 10 extrémités phosphinates complexées par le groupement borane  
 $\text{BH}_3$  (borane) selon le schéma réactionnel de la figure 11.

A 1,02 g du dendrimère de base de 10ème génération (figure 1) à extrémités aldéhydes  $10^{-6}$  mole) dissous dans 10 ml de THF fraîchement distillé, on ajoute 15 0,713 g ( $3,072 \cdot 10^{-3}$  mole) de diphénoxyphosphine borane ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{PH(BH}_3\text{)}$  et 2 µl de triéthylamine ( $1,75 \cdot 10^{-6}$  mole) utilisée comme catalyseur basique. Le mélange réactionnel est agité à 50 °C pendant 48 heures. Après évaporation du solvant et lavages successifs à l'éther (2 x 10 ml) puis à 20 l'acétonitrile (10 ml), on obtient un dendrimère fonctionnel comprenant 3072 groupements fonctionnels à extrémités phosphinates borane avec un rendement de 89 % sous forme d'une poudre blanche.

EXAMPLE 10 :

25 On prépare un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphonates selon le schéma réactionnel de la figure 12.

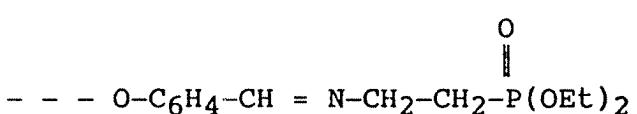
A 1,02 g du dendrimère de 10ème génération à extrémités aldéhydes ( $10^{-6}$  mole) dissous dans 10 ml de 30 THF fraîchement distillé, on ajoute 0,424 g ( $3,072 \cdot 10^{-3}$  mole) de l'oxyde de diéthoxyphosphine ( $\text{EtO}_2\text{P(O)H}$ ) et 2 µl de triéthylamine ( $1,75 \cdot 10^{-6}$  mole) utilisée comme catalyseur basique. Le mélange réactionnel est agité à 50 °C pendant 48 heures. Après évaporation du 35 solvant et lavages successifs à l'éther (2 x 10 ml) puis à l'acétonitrile (10 ml), on obtient un dendrimère fonctionnel comprenant 3072 groupements fonctionnels à extrémités phosphonates avec un rendement de 84 % sous forme d'une poudre blanche.

EXEMPLE 11 :

On prépare un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphonates selon le schéma réactionnel de la figure 13 par greffage direct sur les fonctions aldéhydes 5 du site périphérique terminal d'un dendrimère de base.

A une solution dans le chloroforme du dendrimère de base de génération 4 préparé comme indiqué ci-dessus (figure 2) possédant 48 fonctions aldéhydes terminales, on ajoute goutte à goutte une solution de 10 l'amine phosphorée  $H_2N(CH_2)_2 P(O)(OEt)_2$  (2 équivalents par groupement CHO) dans le chloroforme. On laisse ce mélange réagir deux heures à température ambiante. Après évaporation à sec le mélange réactionnel est obtenu sous forme d'une poudre blanche qui est lavée deux fois avec 15 10 ml d'éther. Le produit final est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 94 %. Les analyses démontrent qu'il s'agit d'un dendrimère fonctionnel possédant 48 groupements fonctionnels à extrémités phosphonates, de formule :

20

EXEMPLE 12 :

On prépare un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphonates par greffage direct sur les fonctions chlorées du site périphérique terminal d'un dendrimère de base, selon le schéma réactionnel de la figure 14 .

A une solution d'amino  $\beta$  phosphonate 30  $H_2N(CH_2)_2 P(O)(OEt)_2$  (0,639 mmol) dans 20 ml de THF, on ajoute à température ambiante et à la microseringue une quantité stoechiométrique de triéthylamine fraîchement distillée (0,639 mmol). On laisse réagir 30 min à température ambiante, puis on ajoute le mélange réactionnel 35 goutte à goutte à une solution de 0,0133 mmol (150 mg) du dendrimère de base de 4ème génération préparé comme indiqué ci-dessus (figure 2) possédant 48 fonctions d'extrémités phosphore-chlore dans 10 ml de THF à 0 °C. On laisse agiter à température ambiante pendant deux heures. Après

élimination du précipité de chlorhydrate de triéthylamine par centrifugation et évaporation du solvant à sec, on obtient une poudre qui est lavée avec 2 x 20 ml de diéthyléther. Le produit final obtenu sous forme de poudre blanche, avec un rendement supérieur à 85 %, est un dendrimère fonctionnel possédant 48 groupements fonctionnels d'extrémités phosphonates, de formule :



EXEMPLE 13 :

On prépare un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphines selon le schéma réactionnel de la 15 figure 15.

Dans une première étape, on prépare un dendrimère présentant des extrémités monoallylamines  $-\text{NH---CH}_2\text{---CH}=\text{CH}_2$  de la façon suivante.

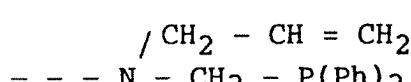
A une solution de diallylamine (deux 20 équivalents par fonction chlore, soit dans ce cas 768 équivalents) dans le THF, on ajoute à température ambiante une quantité stoechiométrique de triéthylamine fraîchement distillée et on laisse agiter ce mélange à température ambiante pendant 30 minutes. On ajoute ce mélange 25 réactionnel à une solution dans le THF du dendrimère de base préparé comme indiqué ci-dessus (figure 2) de septième génération possédant 384 liaisons phosphore-chlore. On laisse ce mélange réagir à température ambiante pendant une semaine. Après élimination du précipité du chlorhydrate de 30 triéthylamine par centrifugation et évaporation à sec du solvant et des excès de réactifs utilisés, on obtient une poudre jaunâtre qui peut être purifiée par lavage avec 10 ml d'éther et par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme éluant l'acétate d'éthyle.

35 Le produit final est un dendrimère possédant 384 extrémités monoallylamines formant deux sites périphériques terminaux respectivement sur les deux atomes d'azote liés au phosphore initial d'extrémité du dendrimère de base.

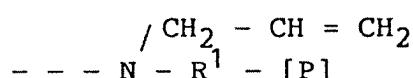
Dans une deuxième étape, on greffe des fonctions phosphines sur l'un seulement des deux sites périphériques terminaux à extrémités monoallylamines.

0,65 ml de diphenylphosphine  $\text{Ph}_2\text{PH}$  5 (3,76 mmol, 0,700 g) et 0,11 g de  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  (3,76 mmol) sont chauffés dans un tube de Schlenk fermé pendant 90 minutes à 120 °C. On ajoute 1 g du dendrimère de 7ème génération obtenu à la première étape ci-dessus comportant 384 groupements monoallylamines (0,0098 mmol) dans 5 ml de THF. 10 L'ensemble est chauffé à 80 °C pendant trois jours. Le solvant est ensuite évaporé pour donner une huile jaune. Après deux lavages avec 10 ml d'un mélange 1/1 pentane/éther le produit final est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 93 %.

15 Ce produit est un dendrimère fonctionnel possédant 192 groupements fonctionnels d'extrémité :



20 que l'on peut aussi écrire :



25 où  $\text{R}^1$  est  $\text{CH}_2$   
et  $[\text{P}]$  est  $\text{P}(\text{Ph})_2$

Il est à noter que cet exemple peut aussi être effectué à partir du dendrimère de base de génération 10, ou de génération 12, et on obtient 1536 ou 6144 30 groupements fonctionnels tels que sus-mentionnés.

EXAMPLE 14 :

On prépare un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphines selon le schéma réactionnel à trois étapes de la figure 16.

35 Dans une première étape, on greffe un groupement  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C} = \text{CH}$  sur un site périphérique terminal chloré du dendrimère de base.

A une solution de monopropargylamine (0,319 mmol, 22  $\mu\text{l}$ ) dans 7 ml de THF, on ajoute à

température ambiante et à la microseringue une quantité stoechiométrique de triéthylamine fraîchement distillée (0,319 mmol, 45 µl). On laisse réagir 30 minutes à température ambiante, puis on ajoute le mélange réactionnel

5 goutte à goutte et très lentement à une solution dans 7 ml de THF à 0 °C de 0,0133 mmol (150 mg) du dendrimère de base de 4ème génération de base préparé comme indiqué ci-dessus (figure 2) possédant 48 liaisons phosphore-chlore. On laisse agiter à température ambiante pendant deux heures.

10 Après élimination du précipité de chlorhydrate de triéthylamine par centrifugation et évaporation du solvant à sec, on obtient une poudre qui est purifiée par chromatographie sur colonne de silice avec l'acétate d'éthyle pour éliminer le reste de chlorhydrate.

15 Le produit final est le dendrimère représenté à la fin de la première étape de la figure 16, qui est obtenu avec un rendement de 60 % sous forme de poudre jaunâtre entièrement caractérisée par les analyses, et ayant un point de décomposition à 47 °C.

20 Dans une deuxième étape, on greffe un groupement  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C} \equiv \text{CH}$  sur le second site périphérique terminal chloré du dendrimère de base.

A une solution de monopropargylamine (0,320 mmol, 45 µl) dans 7 ml de THF, on ajoute à température ambiante et à la microseringue une quantité stoechiométrique de triéthylamine fraîchement distillée (0,320 mmol, 89 µl). On laisse réagir 30 minutes à température ambiante puis on ajoute le mélange réactionnel

25 goutte à goutte et très lentement à une solution dans 7 ml de THF à température ambiante de 0,0133 mmol (150 mg) du dendrimère de 4ème génération obtenu à l'issue de la première étape possédant 24 liaisons phosphore-chlore et 24 groupements monopropargylamine. On laisse agiter à température ambiante pendant douze heures. Après

30 élimination du précipité de chlorhydrate de triéthylamine par centrifugation et évaporation à sec du solvant, on obtient une poudre qui est purifiée par chromatographie sur colonne de silice avec l'acétate d'éthyle pour éliminer le

35

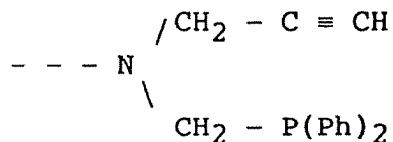
reste de chlorhydrate.

Le produit final est le dendrimère représenté à la fin de la deuxième étape de la figure 16, qui est obtenu avec un rendement de 58 % sous forme de 5 poudre jaune et un point de décomposition à 60 °C.

Dans une troisième étape, on greffe sélectivement un radical phosphine sur l'un des sites périphériques terminaux monopropargylamine.

0,65 ml de diphénylphosphine  $\text{Ph}_2\text{PH}$  10 (3,76 mmol, 0,700 g) et 0,11 g de  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  (3,76 mmol) sont chauffés dans un tube de Schlenk fermé pendant 90 minutes à 120 °C, puis 0,16 g du dendrimère de 4ème génération obtenu à la deuxième étape comportant 48 groupements monopropargylamines dans 7 ml de THF sont ajoutés et 15 l'ensemble est chauffé à 80 °C pendant trois jours. Le solvant est ensuite évaporé pour donner une huile jaune. Après deux lavages avec 10 ml d'un mélange 1/1 pentane/éther le produit final est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 91 %.

20 Le dendrimère fonctionnel obtenu présente 24 groupements fonctionnels d'extrémité :



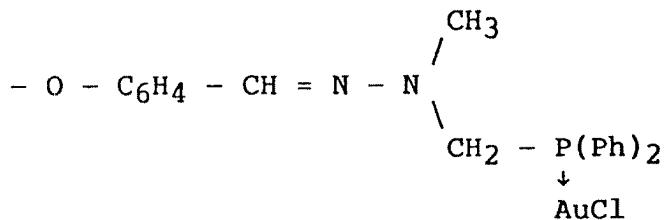
EXEMPLE 15 :

On prépare un dendrimère fonctionnel possédant des groupements fonctionnels phosphines complexés avec de l'or sous forme  $\text{AuCl}$  selon le schéma réactionnel de 30 la figure 17.

A une solution du dendrimère fonctionnel de génération 6 préparé comme indiqué ci-dessus à l'exemple 1 (figure 3) mais à partir d'un dendrimère de base de génération 6, et possédant 192 fonctions phosphines terminales (0,83 g ; 7,8  $\mu\text{mol}$ ) dans 20 ml de dichlorométhane, on ajoute un complexe  $\text{AuCl}$  (tétrahydrothiophène) (0,48 g ; 1,5 mmol) à température ambiante. Après avoir agité le mélange résultant pendant

deux heures, la solution est concentrée à 2 ml. L'addition de diéthyléther (15 ml) permet de faire précipiter le complexe sous forme d'un solide blanc qui est lavé avec du diéthyléther (2 x 10 ml). Le produit final est obtenu avec 5 un rendement de 65 %. Les analyses démontrent qu'il s'agit du dendrimère fonctionnel représenté figure 17, ayant 192 groupements fonctionnels terminaux :

10

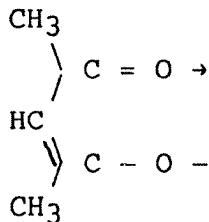


15 Ce dendrimère peut trouver des applications, par exemple à titre de médicament, notamment dans le traitement de l'arthrite par voie générale, comme le monomère de même terminaison.

EXEMPLE 16 :

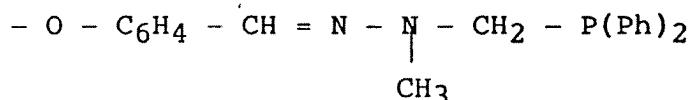
20 On prépare un dendrimère fonctionnel possédant des groupements fonctionnels phosphines complexées avec du rhodium sous forme  $\text{Rh}(\text{Co})(\text{acac})$  où acac est le groupement :

25



selon le schéma réactionnel de la figure 18.

30 On prépare tout d'abord un dendrimère fonctionnel à extrémités phosphines, en utilisant le procédé décrit à l'exemple 1, mais à partir d'un dendrimère de base de quatrième génération, de façon à obtenir un dendrimère possédant 48 groupements fonctionnels phosphines



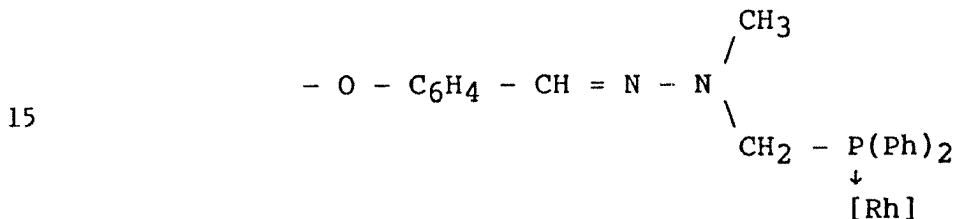
35 greffés sur les 24 atomes de phosphores terminaux du dendrimère de base.

A une solution de ce dendrimère dans 20 ml de chloroforme, on ajoute  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  (52 équivalents) à

température ambiante. La solution résultante est agitée pendant 3 heures puis le solvant est évaporé en partie jusqu'à l'obtention de 2 ml de solution à laquelle sont ajoutés 15 ml de diéthyléther. Le complexe final de couleur 5 orange précipite et est lavé deux fois avec 5 ml de diéthyléther.

Le dendrimère fonctionnel obtenu (rendement supérieur à 85 %) est représenté en projection plane sur la figure 20, où [Rh] est Rh(CO)(acac).

10 Les analyses démontrent la présence de 48 groupements phosphines complexés :



20 Ce dendrimère est applicable à titre de catalyseur lors par exemple de l'hydroformylation des oléfines (catalyse homogène).

EXEMPLE 17 :

25 On prépare un dendrimère multifonctionnel possédant des groupements fonctionnels phosphonates sur un site périphérique terminal et des groupements fonctionnels phosphines sur un autre site périphérique terminal, selon le schéma réactionnel de la figure 19.

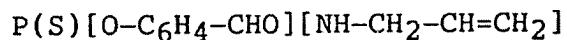
On prépare tout d'abord un dendrimère de quatrième génération possédant le motif terminal  $\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$  de la façon suivante :

30 a) A une solution de monoallylamine (24 mmol) dans 100 ml de THF, on ajoute 24 mmol de triéthylamine à température ambiante. On laisse ce mélange sous agitation une demi-heure et on l'ajoute par un goutte à goutte très lent à une solution de 1 mmol de dendrimère 35 de base de quatrième génération à extrémités Cl tel que mentionné ci-dessus (figure 2) dans 50 ml de THF, à 0° C. On laisse lentement revenir à température ambiante et, 12 heures après, on élimine une partie du chlorhydrate de

triéthylamine par centrifugation.

Après purification par chromatographie sur colonne de silice (rendement de 82 %), on obtient un dendrimère comprenant des extrémités 5 -  $P(S)Cl(NH-CH_2CH=CH_2)$ .

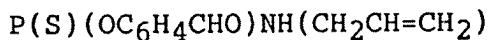
b) A une solution hétérogène de  $NaO-C_6H_4-CHO$  (19,2 mmol) dans le THF, (50 ml) on ajoute à température ambiante et goutte à goutte une solution de dendrimère de quatrième génération à extrémités 10  $P(S)Cl[NH-CH_2CH=CH_2]$  préparé ci-dessus (0,8 mmol) dans 50 ml de THF. On laisse sous agitation pendant 12 heures, puis on sépare le sel de sodium par centrifugation et on évapore le solvant pour obtenir une poudre qui est lavée par 3 x 10 ml d'éther. Un dendrimère de quatrième 15 génération est obtenu avec un rendement de 85 %. Ce dendrimère comprend 24 extrémités :



tel que représenté comme produit de départ du schéma réactionnel de la figure 19.

20 Dans une deuxième étape, on greffe les groupements fonctionnels phosphonates de la façon suivante.

A une solution du dendrimère de quatrième génération possédant le motif terminal :



25 (0,600 mmol) dans 20 ml de THF, on ajoute à température ambiante le phosphonate  $(EtO)_2P(O)$ , (14,4 mmol) et une quantité catalytique de triéthylamine (0,06 mmol). On agite le mélange pendant 24 heures à 60 °C. L'évaporation du solvant et la purification de la poudre blanche obtenue par 30 lavages successifs avec 2 x 20 ml de diéthyléther permet d'isoler le dendrimère de quatrième génération possédant comme motif terminal  $P(S)OC_6H_4CHOHP(O)(OEt)_2$ . Ce nouveau dendrimère est caractérisé par RMN de  $^{31}P$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$  et par analyse élémentaire. Le rendement est de 90 %.

35 Dans une troisième étape, on greffe les groupements fonctionnels phosphines de la façon suivante.

A une solution de ce dernier dendrimère (0,6 mmol) dans 20 ml de THF on ajoute à température

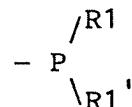
ambiante la phosphine Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>OH (14,4 mmol). Le mélange réactionnel est chauffé à 65 °C pendant 3 jours. Après élimination du solvant le dendrimère obtenu est purifié par lavages successifs avec 3 x 20 ml de diéthyléther 5 (rendement 84 %) et caractérisé par RMN <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et par analyse élémentaire.

## REVENDICATIONS

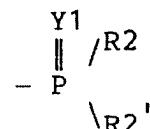
1/ - Nouveau dendrimère fonctionnel comprenant une molécule d'un dendrimère de base formée d'un cœur, au moins quatre couches de branches dendritiques superposées à partir du cœur et définissant, en surface de la molécule, un ou plusieurs sites périphériques terminaux, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires, identiques, chaque groupe fonctionnel complémentaire étant distinct d'une branche dendritique, chaque pluralité de groupes fonctionnels complémentaires étant greffée par substitution ou addition sur la totalité d'au moins un site périphérique terminal du dendrimère de base, avec un groupe fonctionnel complémentaire greffé sur chaque emplacement dudit site périphérique terminal, et en ce qu'au moins un tel groupe fonctionnel complémentaire comporte au moins un groupement fonctionnel phosphoré de formule :

--- R - [P]

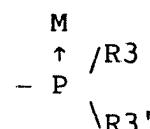
où [P] est un radical fonctionnel phosphoré choisi parmi l'un des radicaux de formule :



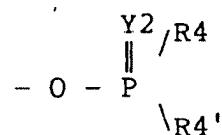
25



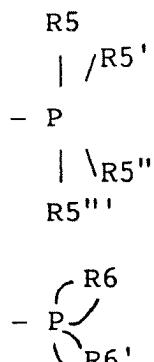
30



35



5



10

où P est le phosphore,

R1, R1' sont des groupes identiques ou différents formés de l'hydrogène, ou d'un radical amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle,

15 R2, R2' sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, ou d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle, ou d'un radical alkyle ou aryle substitué par au moins un groupement silylé ou phosphoré,

20 R3, R3' sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle, ou d'un radical alkyle ou aryle substitué par au moins un groupement silylé ou phosphoré,

25 M est un métal ou un groupement métallique ou boré apte à former un complexe avec le phosphore,

30 R4, R4' sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, ou d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle,

Y1 est l'oxygène, ou le soufre, ou un radical N-R<sup>11</sup> où R<sup>11</sup> est un hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle, ou un radical silylé,

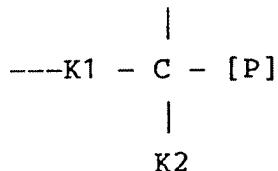
35 Y2 est l'oxygène, ou le soufre, ou un doublet électronique, ou un radical N-R<sup>11</sup> où R<sup>11</sup> est un hydrogène, un radical alkyle ou aryle ou un radical silylé,

R5, R5', R5'', R5''' sont des groupes identiques ou différents formés de l'hydrogène, ou d'un radical amino, ou d'un radical alkyle ou alcoxyle ou aryloxyle ou aryle,

R6, R6' sont des chaînes homocycliques ou hétérocycliques identiques ou différentes fermées sur le phosphore et ayant un nombre d'atomes dans la chaîne principale compris entre 4 et 6,

5 et où R est un groupe qui comprend un atome de carbone lié au radical fonctionnel phosphoré [P] et qui est lié par une liaison covalente au reste de la molécule du dendrimère ainsi formé.

2/ - Nouveau dendrimère selon la 10 revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques de formule :



15

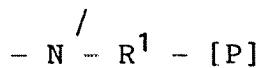
où C est le carbone, et K1, K2 sont des chaînes organiques dont l'une au moins comprend au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore, le silicium, le 20 bore, le soufre, l'arsenic ou le germanium, K1 étant liée par une liaison covalente au reste de la molécule du dendrimère ainsi formé.

3/ - Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comporte au 25 moins une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques de formule :



où A1 est un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore, le silicium, le bore, le soufre, l'arsenic ou 30 le germanium, et R' est un atome de carbone ou un groupe organique comprenant une chaîne carbonée interposée entre A1 et [P].

4/ - Nouveau dendrimère selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comporte au moins 35 une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques de formule :



ou

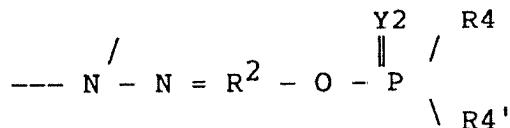
$$- N = R^2 - [P]$$

où N est l'azote,

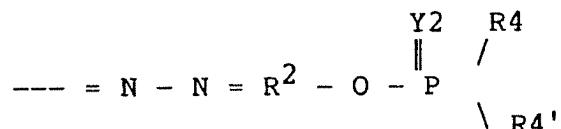
5 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent le carbone ou un groupe organique comprenant une chaîne carbonée interposée entre N et [P].

5/ - Nouveau dendrimère selon la revendication 4, caractérisé en ce que R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> représente une chaîne hydrocarbonée.

10 10 Nouveau dendrimère selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques de formule :



15 ou

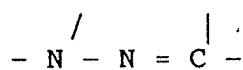


20

7/ - Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques, chaque groupe fonctionnel complémentaire étant greffé sur un emplacement dudit site périphérique terminal par l'intermédiaire d'un motif hydrazone de formule générale :

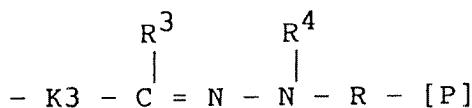


ou



35

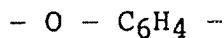
8/ - Nouveau dendrimère selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques de formule :



5 où  $\text{R}^3$  est l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle,  
 $\text{R}^4$  est l'hydrogène ou un radical alkyle -notamment méthyle- ou aryle, ou un autre groupement fonctionnel phosphoré identique ou différent du groupement fonctionnel phosphoré greffé sur le même atome d'azote,

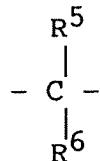
10 K3 est une fraction de branche identique directement greffée, dans le dendrimère de base, à une branche dendritique de la génération précédente.

15 9/ - Nouveau dendrimère selon la revendication 8, caractérisé en ce que K3 est le groupe de formule :



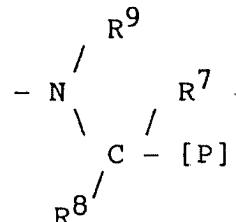
où O est l'oxygène, et  $\text{C}_6\text{H}_4$  est un noyau benzénique.

10/ - Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que R est le 20 groupe de formule :



25 où  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  sont l'hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle.

11/ - Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 4 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés 30 identiques de formule :



35 où  $\text{R}^7$  et  $\text{R}^8$  sont l'hydrogène ou des radicaux alkyles ou aryles identiques ou différents, et

$\text{R}^9$  est l'hydrogène, ou un radical alkyle, propargyle,

alkyle ou aryle, ou un groupe



identique ou différent du groupe



greffé sur le même atome d'azote.

12/ - Nouveau dendrimère selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit groupement fonctionnel phosphoré est greffé sur un site périphérique terminal et forme un groupe fonctionnel complémentaire du dendrimère.

13/ - Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupements fonctionnels phosphorés identiques de formule :

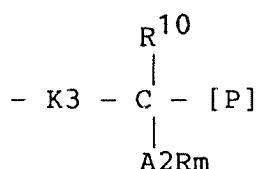


où A2 est un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, le phosphore, le silicium, le bore, le soufre,

30 Rm sont m ( $m \geq 1$ ) groupes choisis parmi l'hydrogène, ou un radical silylé, phosphoré, ou boré, ou un radical alkyle ou aryle,

$R^{10}$  est l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle.

14/ - Nouveau dendrimère selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une pluralité de groupes fonctionnels complémentaires identiques de formule :



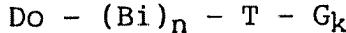
où K3 est une fraction de branche dendritique directement greffée, dans le dendrimère de base, à une branche dendritique de la couche interne précédente.

5 15/ - Nouveau dendrimère selon la revendication 14, caractérisé en ce que K3 est le groupe de formule :



où O est l'oxygène et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> est un noyau benzénique.

10 16/ - Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



15 où D<sub>0</sub> est un cœur dendritique, Bi sont des branches dendritiques des n couches du dendrimère de base,

T représente le(s) site(s) périphérique(s) terminal(aux) de la dernière couche du dendrimère de base, 20 et

G<sub>k</sub> représente une (ou des pluralités de) groupes fonctionnels complémentaires identiques.

17/ - Nouveau dendrimère selon la revendication 16, caractérisé en ce que n est compris 25 entre 4 et 12.

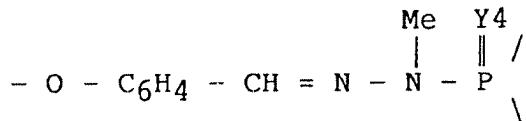
18/ - Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un site périphérique terminal T de formule :



où P est le phosphore,

Y<sub>3</sub> est l'oxygène, le soufre, ou un radical N - R<sup>11</sup>, 35 où R<sup>11</sup> est un radical alkyle ou aryle.

19/ - Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que les branches dendritiques Bi sont de formule :



5

où O est l'oxygène,  
 C est le carbone,  
 H est l'hydrogène,  
 N est l'azote,  
 $C_6H_4$  est le noyau benzénique,  
 P est le phosphore,  
 Me est le radical méthyle,  
 Y<sub>4</sub> est l'oxygène, le soufre  
 $R^{11}$  est un hydrogène, un radical  
 radical silylé.

20/- Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que Do est un cœur dentritique phosphoré.

21/- Nouveau dendrimère selon l'une des  
20 revendications 16 à 20, caractérisé en ce qu'il comporte en  
surface plus de 1 000 -notamment plus de 6 000- groupements  
fonctionnels phosphorés.

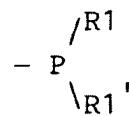
22/- Nouveau dendrimère selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisé en ce qu'il comporte en 25 surface un nombre de groupements fonctionnels phosphorés compris entre 24 et 6 144.

23/ - Procédé de préparation d'un dendrimère fonctionnel dans lequel on prépare une molécule d'un dendrimère de base formée d'un cœur, au moins quatre couches de branches dendritiques superposées à partir du cœur et définissant, en surface de la molécule, un ou plusieurs sites périphériques terminaux, caractérisé :

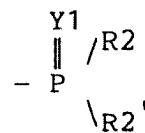
- en ce qu'on choisit au moins un groupe fonctionnel complémentaire, qui est distinct d'une branche dendritique, et qui comporte au moins un groupement fonctionnel phosphoré de formule :

— R — [P]

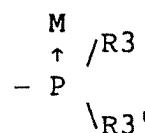
où  $[P]$  est un radical fonctionnel phosphoré choisi parmi l'un des radicaux de formule :



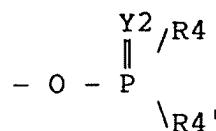
5



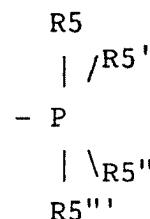
10



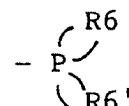
15



20



25



où P est le phosphore,

R1, R1' sont des groupes identiques ou différents formés de l'hydrogène, ou d'un halogène ou d'un radical amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle,

30 R2, R2' sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, ou d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle, ou d'un radical alkyle ou aryle substitué par au moins un groupement silylé ou phosphoré,

35 R3, R3' sont des groupes identiques ou différents formés d'un hydrogène, d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle, ou d'un radical alkyle ou aryle substitué par au

moins un groupement silylé ou phosphoré,

M est un métal ou un groupement métallique ou boré apte à former un complexe avec le phosphore,

R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub> sont des groupes identiques ou différents formés  
5 d'un hydrogène, ou d'un halogène, ou d'un radical hydroxyle ou amino, ou d'un radical alkyle ou aryle ou alcoxyle ou aryloxyle,

Y<sub>1</sub> est l'oxygène, ou le soufre, ou un radical N-R<sup>11</sup> où R<sup>11</sup> est un hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle, ou un  
10 radical silylé,

Y<sub>2</sub> est l'oxygène, ou le soufre, ou un doublet électronique, ou un radical N-R<sup>11</sup> où R<sup>11</sup> est un hydrogène, un radical alkyle ou aryle ou un radical silylé,

R<sub>5</sub>, R<sub>5'</sub>, R<sub>5''</sub>, R<sub>5'''</sub> sont des groupes identiques ou  
15 différents formés de l'hydrogène, ou d'un radical amino, ou d'un radical alkyle ou alcoxyle ou aryloxyle ou aryle,

R<sub>6</sub>, R<sub>6'</sub> sont des chaînes homocycliques ou hétérocycliques identiques ou différentes fermées sur le phosphore et ayant un nombre d'atomes dans la chaîne  
20 principale compris entre 4 et 6,

et où R est un groupe comprenant un atome de carbone lié au radical fonctionnel phosphoré [P],

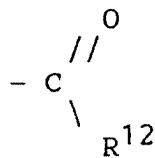
- en ce qu'on choisit R et [P] pour que le dit groupe fonctionnel complémentaire puisse être greffé  
25 sur la totalité d'au moins un site périphérique terminal du dendrimère de base,

- et en ce qu'on greffe par substitution ou addition le dit groupe fonctionnel complémentaire sur la totalité dudit site périphérique terminal du dendrimère de  
30 base.

24/ - Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'on choisit au moins un groupe fonctionnel complémentaire et/ou au moins un groupement fonctionnel phosphoré selon l'une des revendications 1  
35 à 21.

25/ - Procédé selon l'une des revendications 23 et 24 caractérisé en ce qu'on prépare un dendrimère de base présentant en surface des fonctions

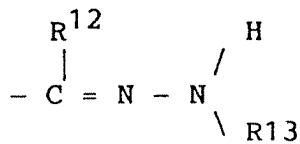
carbonyles



5

et en ce que, pour greffer le(s) groupe(s) fonctionnel(s) complémentaire(s) :

on fait réagir le dendrimère de base avec une  $\text{R}^{13}$ -hydrazine de façon à former, à partir de chaque fonction carbonyle, une terminaison hydrazone de formule :



15

où  $\text{R}^{13}$  est l'hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle,

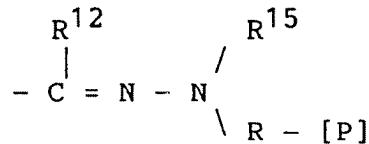
$\text{R}^{12}$  est l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle,

on greffe ensuite au moins un groupement fonctionnel phosphoré sur chaque terminaison hydrazone.

20 26/ - Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'on fait réagir au moins un alcool phosphoré de formule



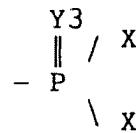
sur le dendrimère à terminaisons hydrazones, de façon à 25 obtenir un dendrimère fonctionnel substitué à terminaisons



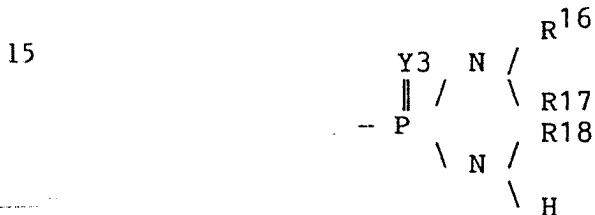
30

où  $\text{R}^{15}$  est le radical  $\text{R}^{13}$  ou un autre groupement fonctionnel phosphoré identique ou différent de celui greffé sur le même atome d'azote.

27/ - Procédé selon la revendication 23, 35 caractérisé en ce qu'on prépare un dendrimère de base présentant des terminaisons



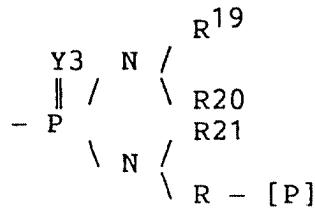
5 où P est le phosphore,  
 Y3 est l'oxygène, le soufre ou un radical N-R<sup>11</sup>, où  
 R<sup>11</sup> est un radical alkyle ou aryle,  
 X est un halogène,  
 et en ce que pour greffer le(les) groupe(s) fonctionnel(s)  
 10 complémentaire(s),  
 . on réalise une double amination des  
 terminaisons halogénées de façon à obtenir en surface des  
 terminaisons aminées de formule :



20 où chacun de R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> est l'hydrogène ou un radical  
 alkyle, propargyle, alkyle, ou aryle,  
 . et on fait réagir ces terminaisons aminées  
 avec un alcool phosphoré



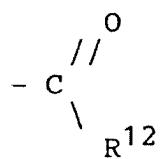
25 de façon à obtenir un dendrimère fonctionnel substitué à  
 terminaisons



30 où R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> sont respectivement R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> ou un  
 autre groupement fonctionnel phosphoré identique ou  
 différent.

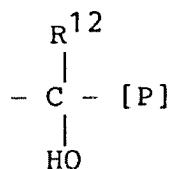
35 28/ - Procédé selon la revendication 23,  
 caractérisé en ce qu'on prépare un dendrimère de base  
 présentant en surface des fonctions carbonyles

5



et en ce que pour greffer le(les) groupe(s) fonctionnel(s) complémentaire(s), on fait réagir le dendrimère de base avec un composé phosphoré de formule 10  $\text{H} - [\text{P}]$ , de façon à former, à partir de chaque fonction carbonyle, une terminaison de formule :

15



où  $\text{R}^{12}$  est l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle.

1/20

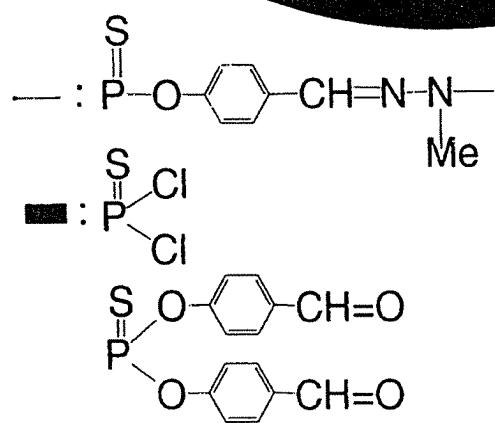
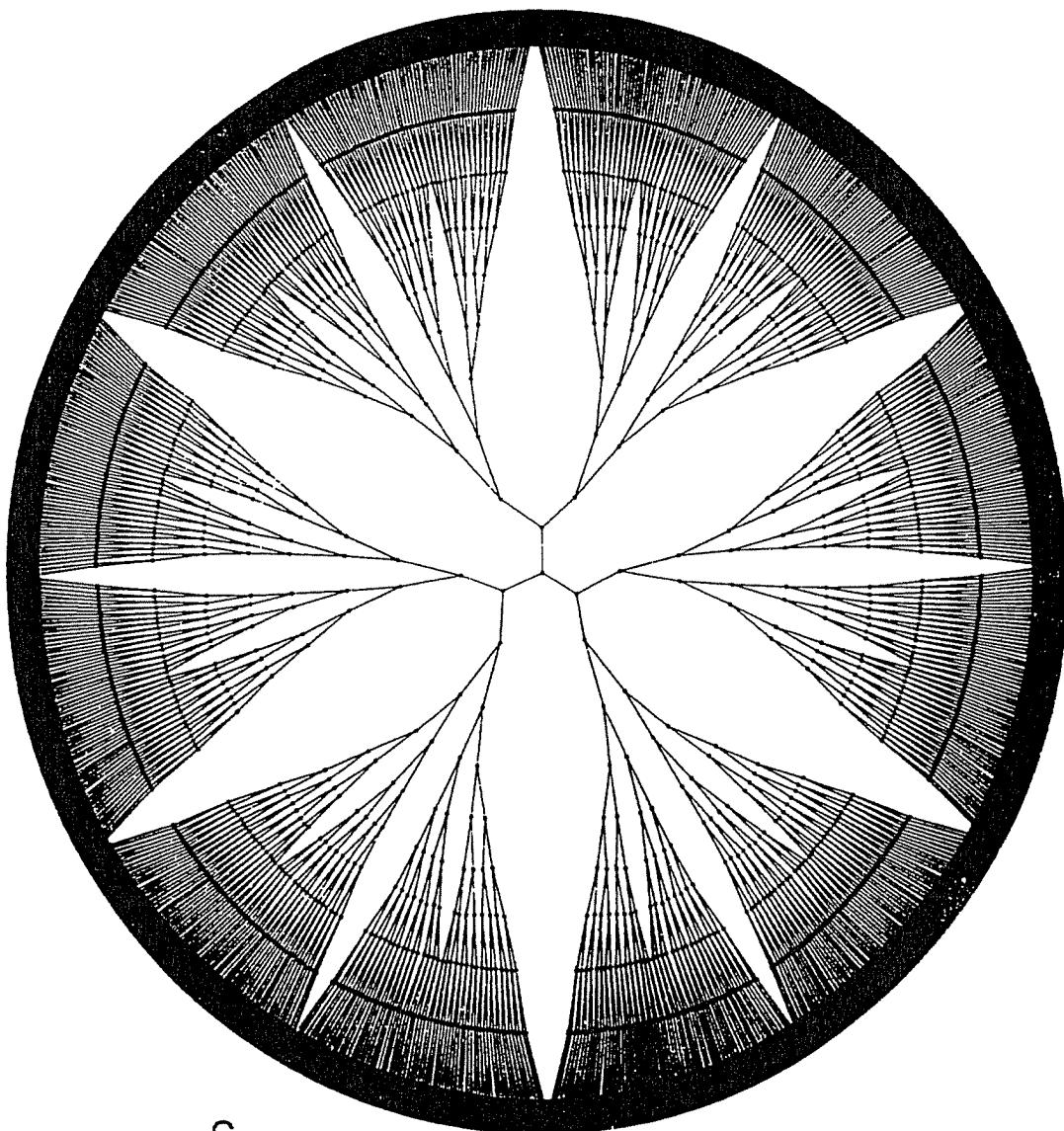
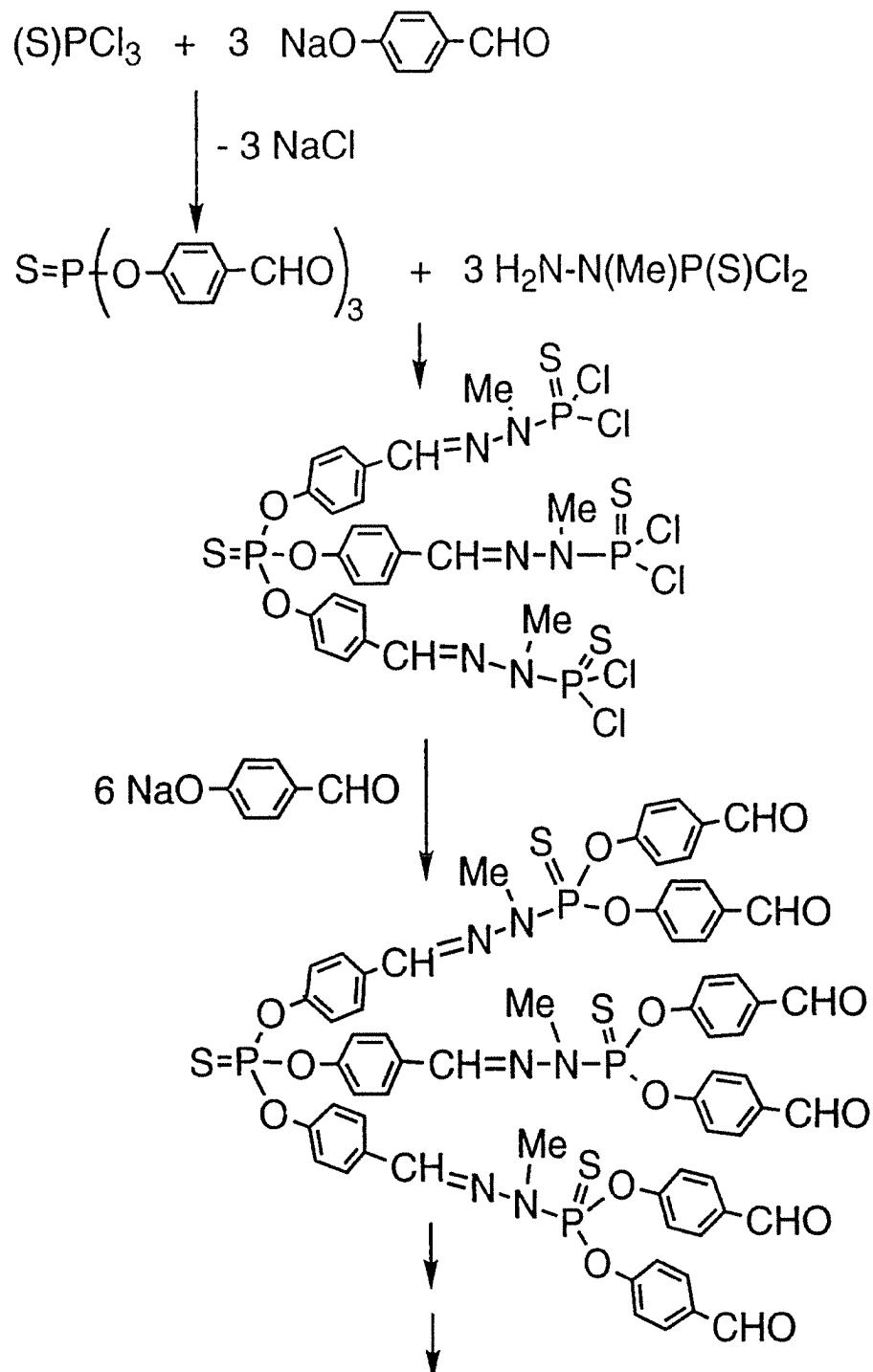


Fig 1

2/20



## 12ème génération: 12288 CI

Fig 2

3/20

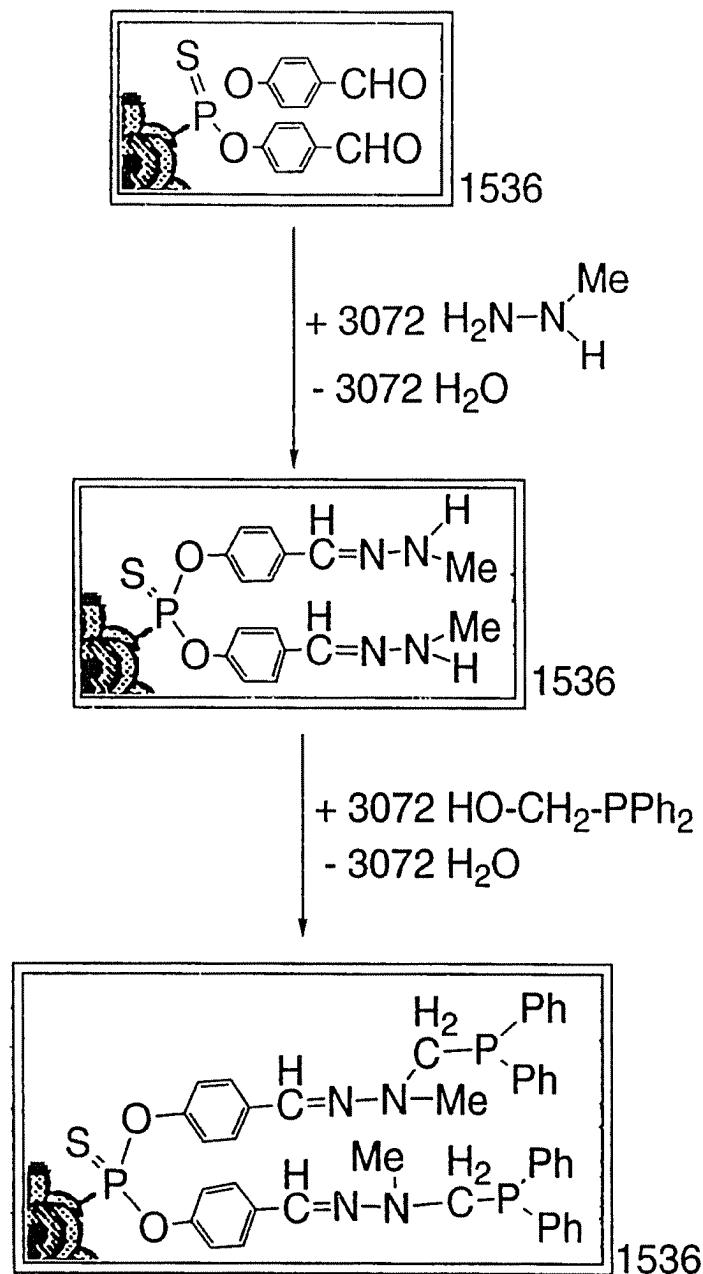


Fig 3

4/20

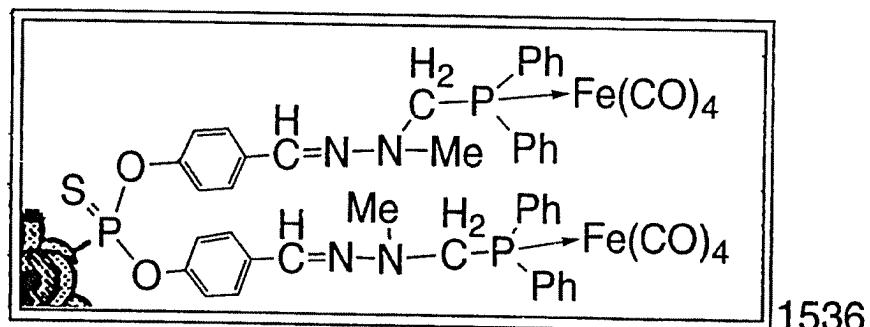
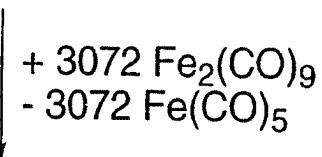
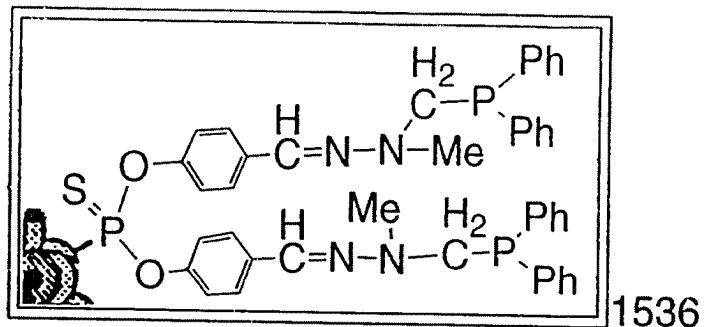


Fig 4

5/20

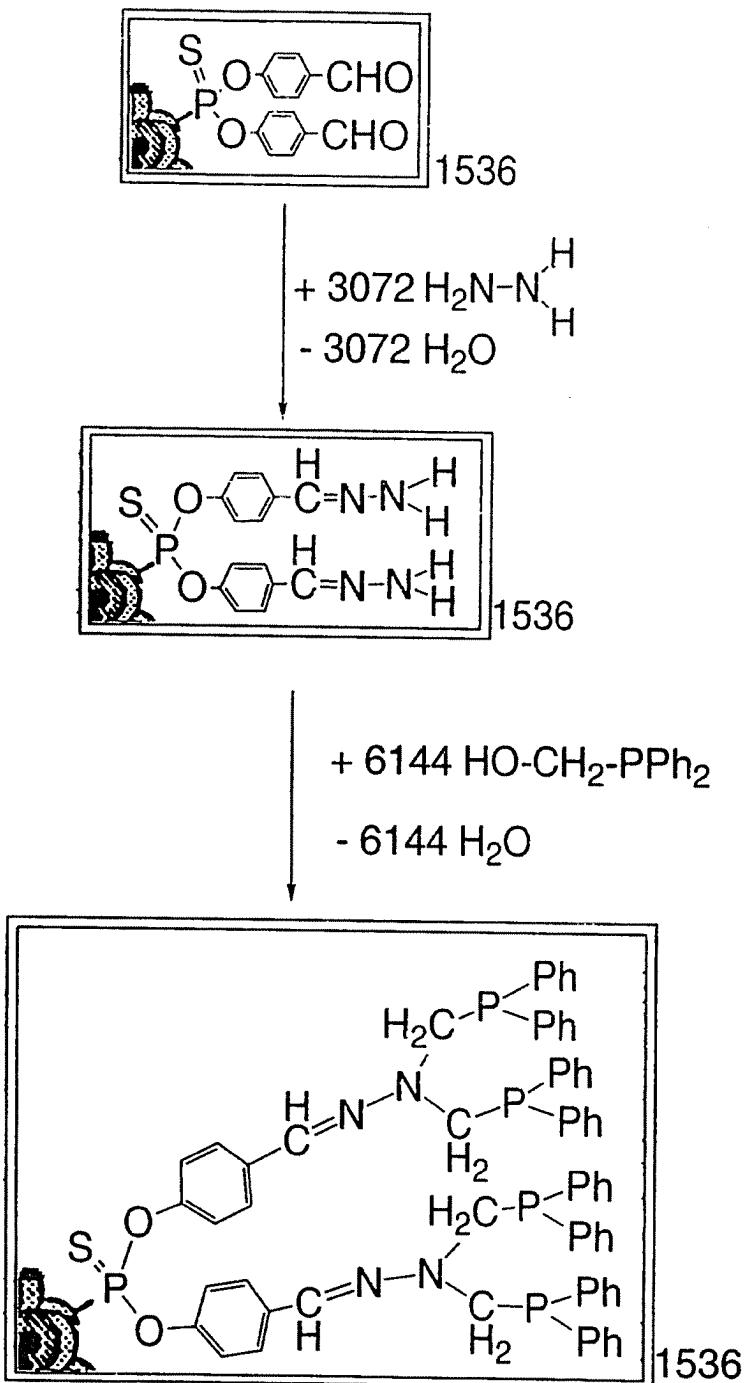


Fig 5

6/20

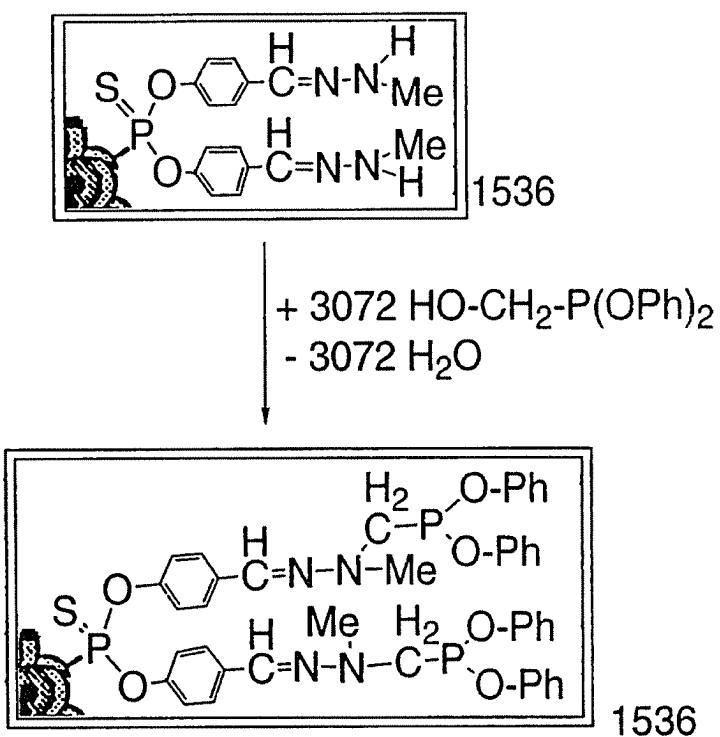


Fig 6

7/20

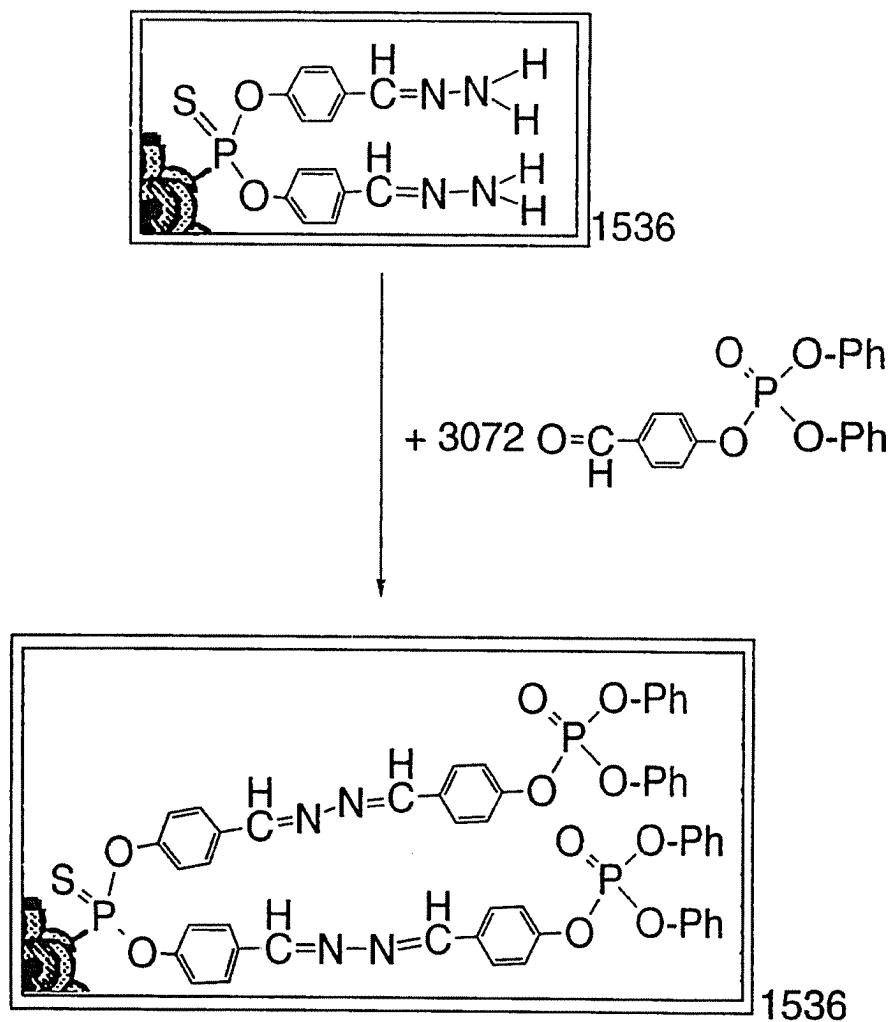


Fig 7

8/20

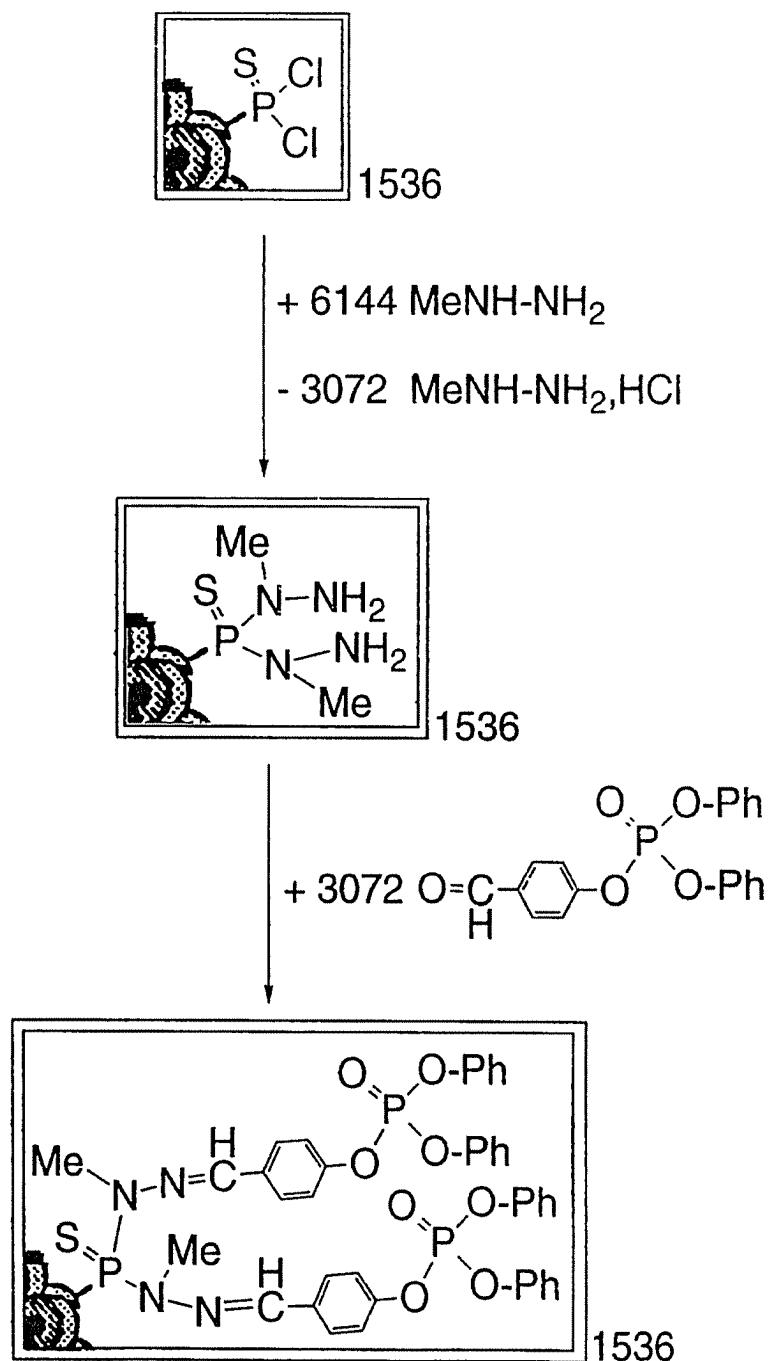
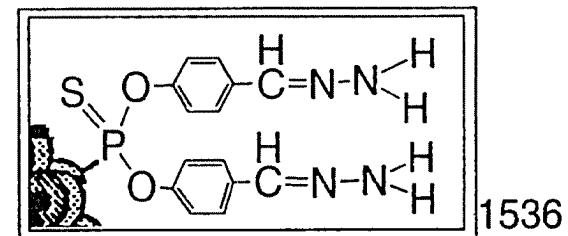
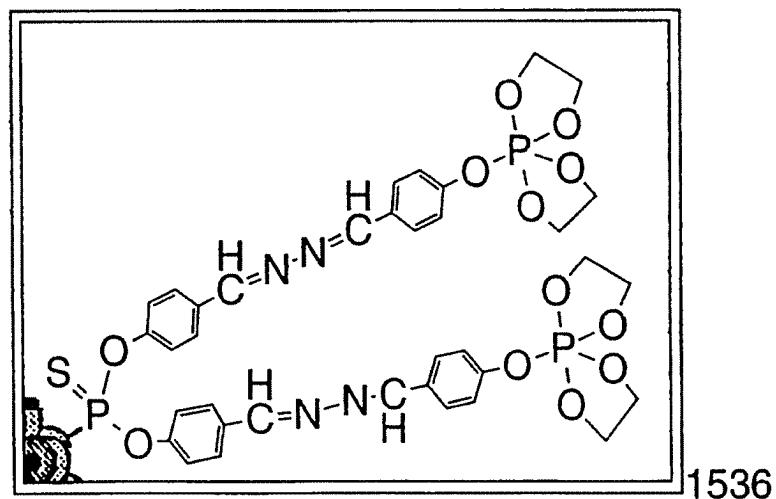
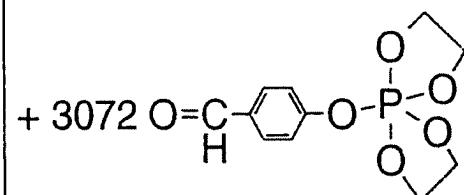


Fig 8

9/20



1536



1536

Fig 9

10/20

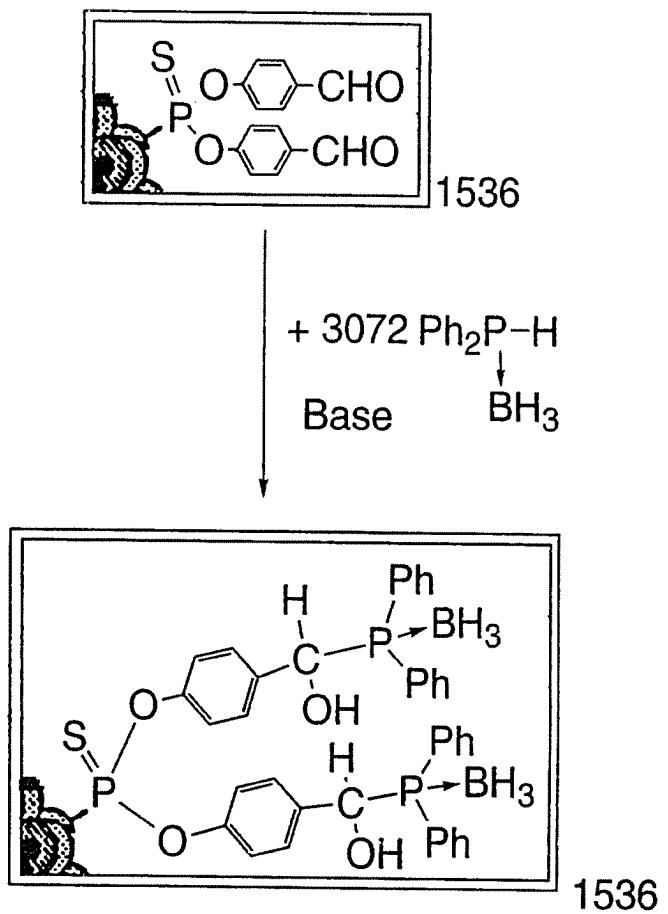


Fig 10

11/20

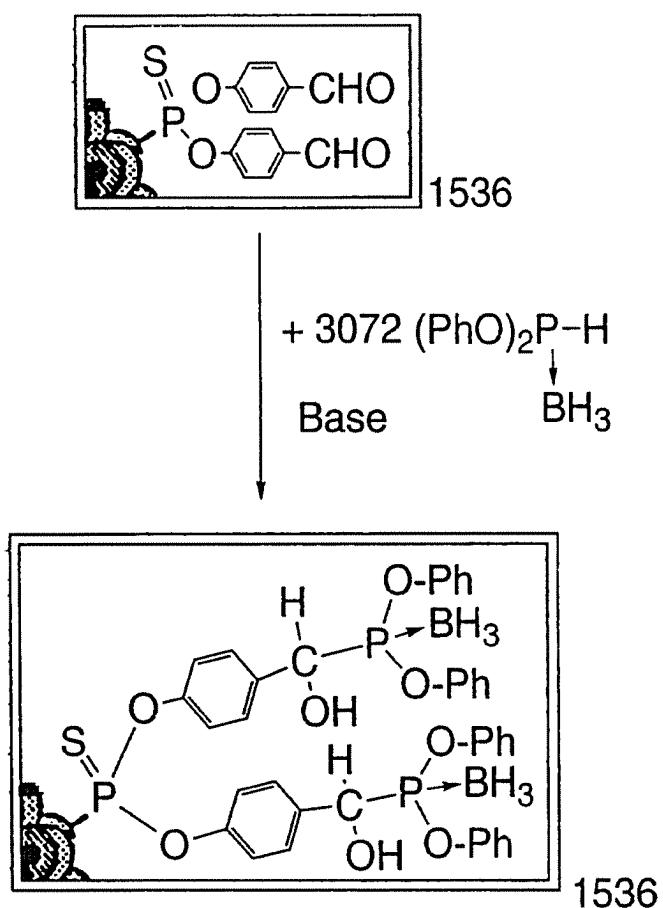
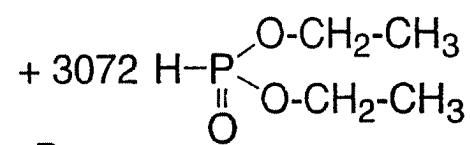
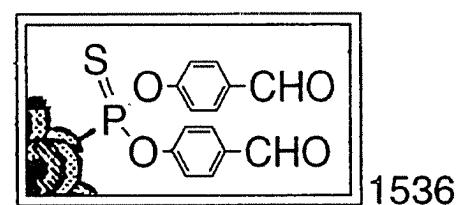


Fig 11

12/20



Base

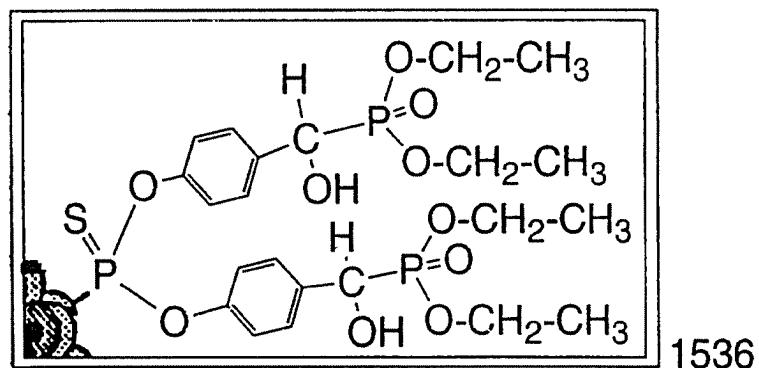


Fig 12

13/20

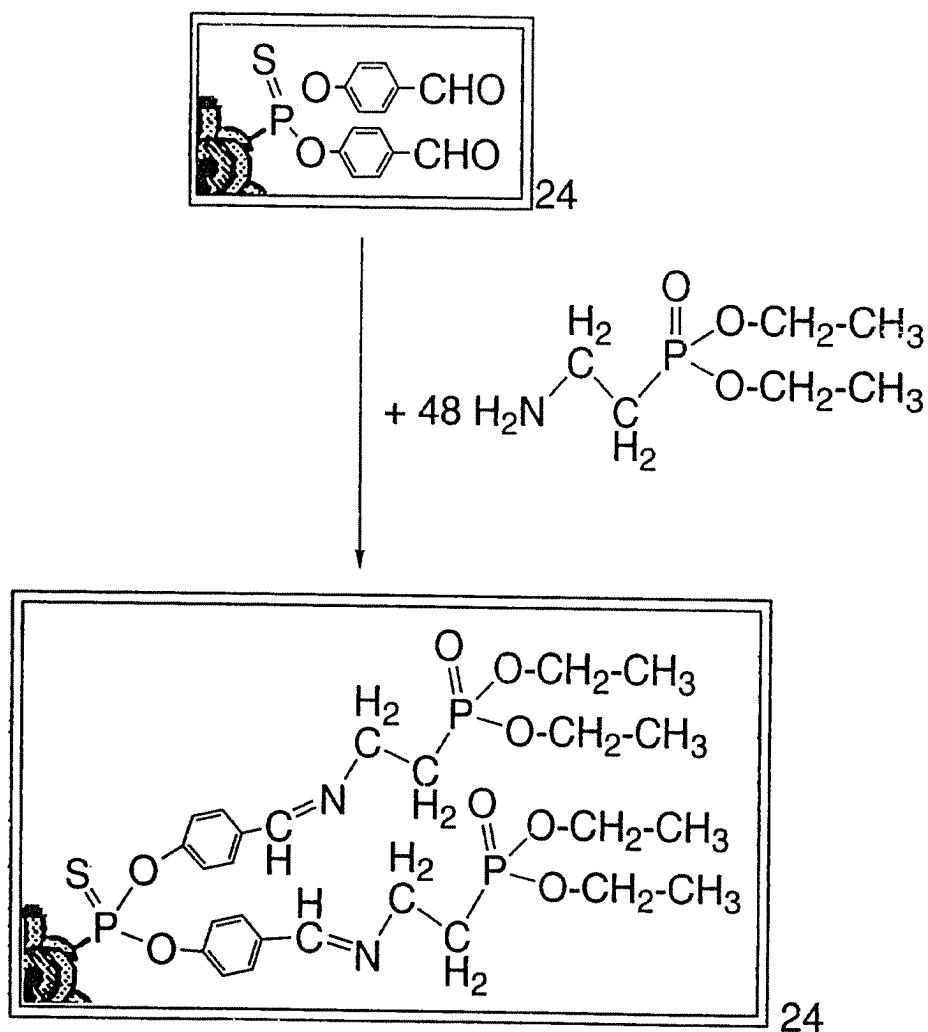


Fig 13

14/20

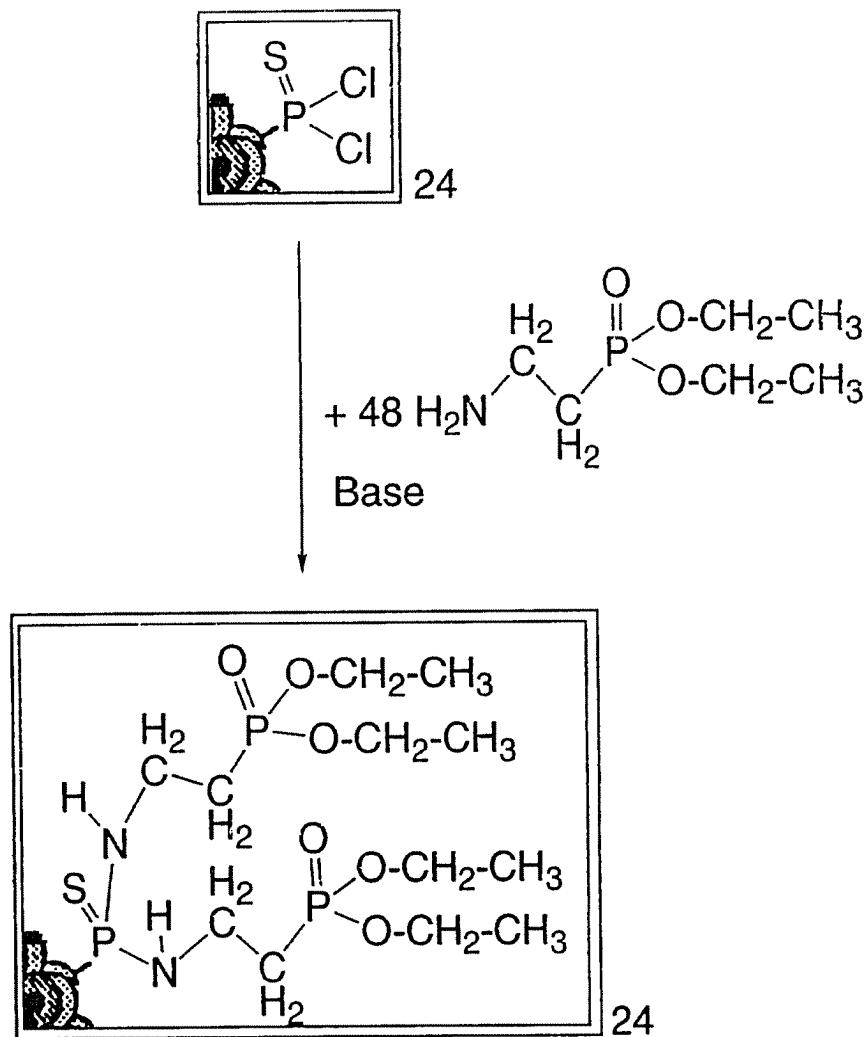


Fig 14

15/20

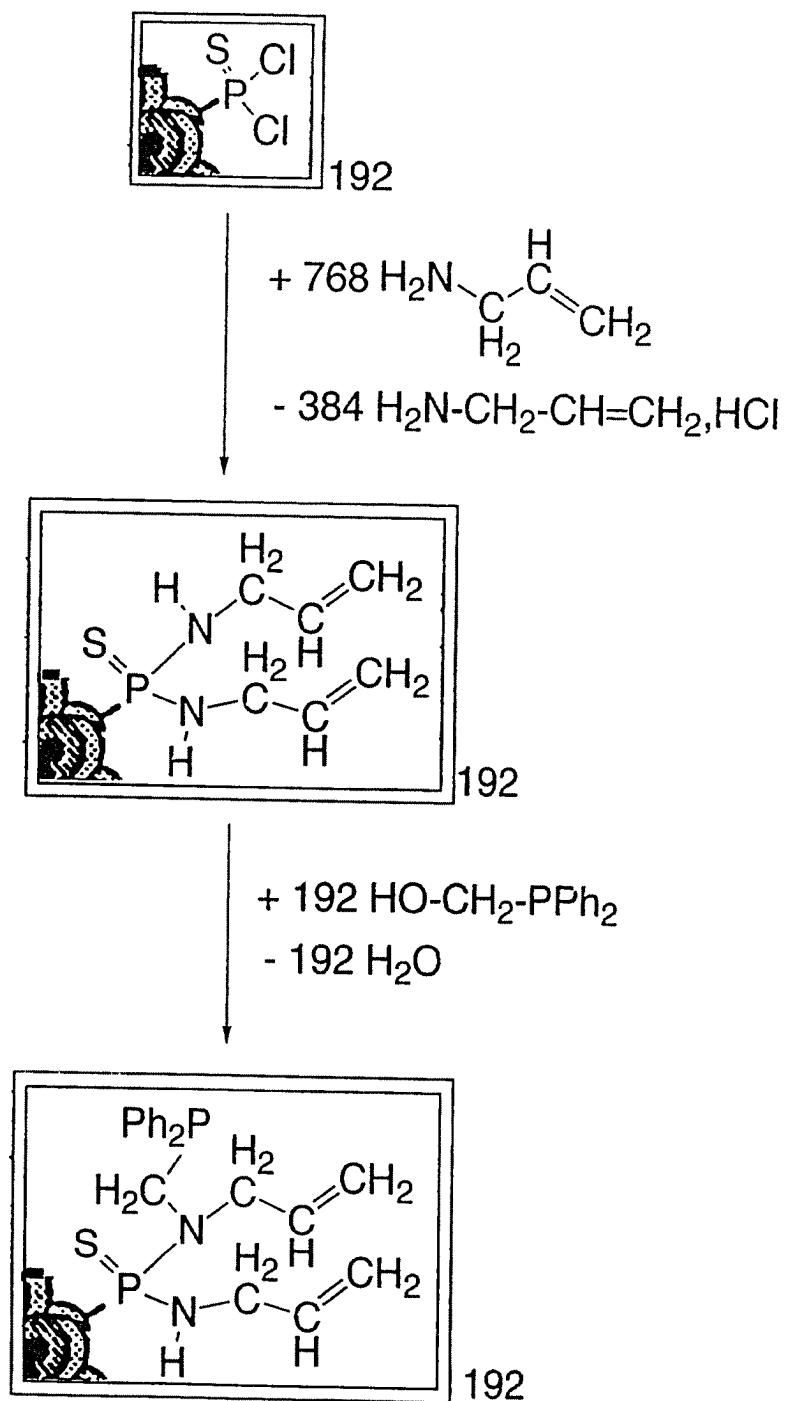


Fig 15

16/20

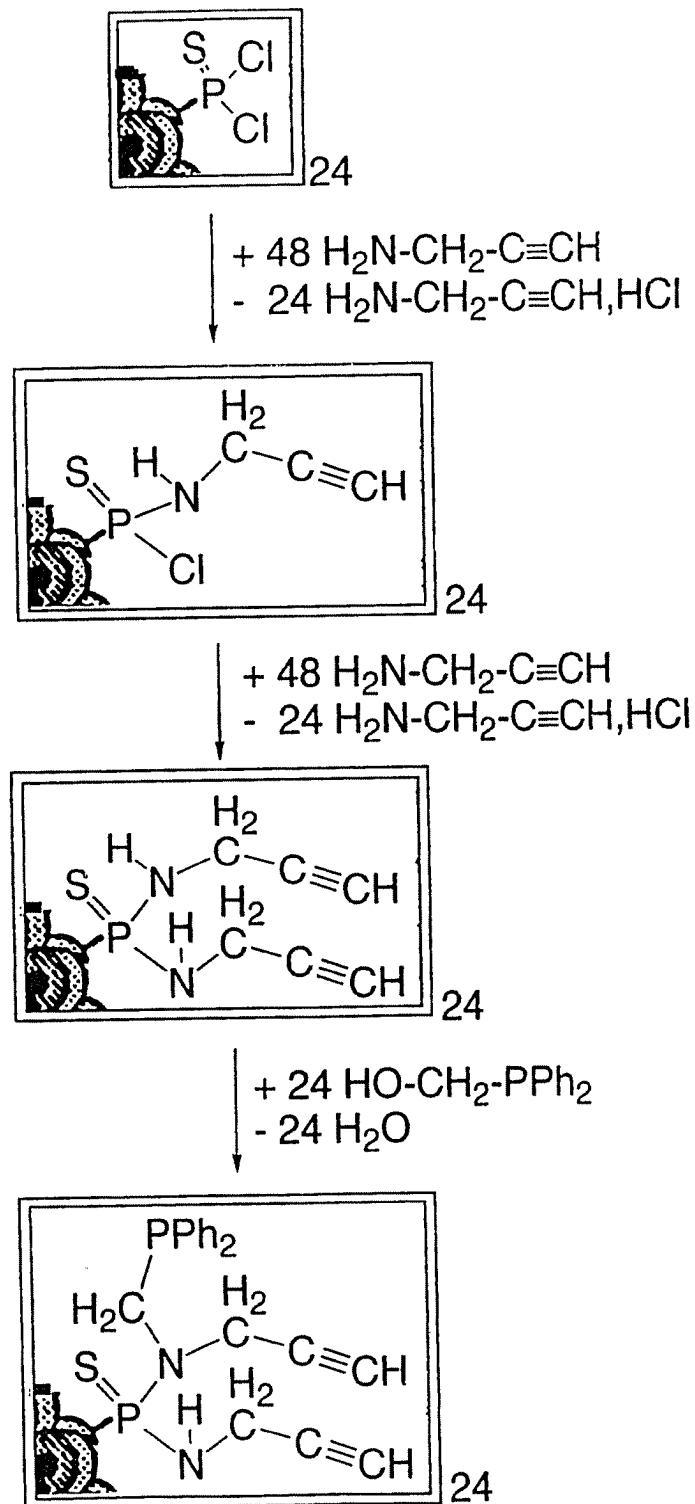


Fig 16

17/20

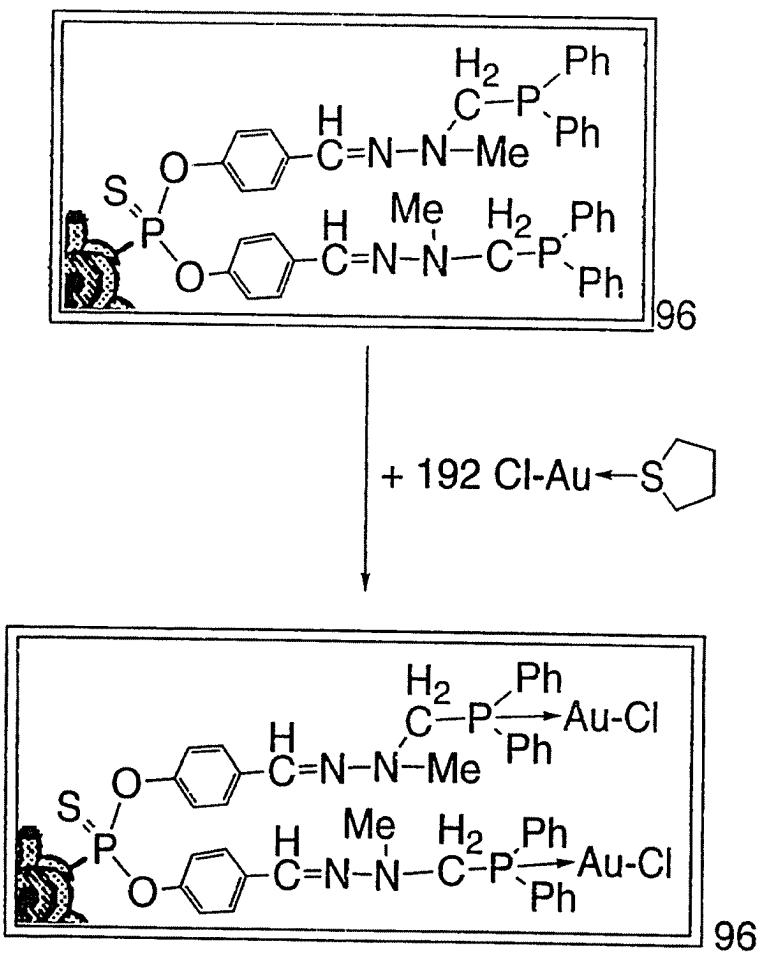


Fig 17

18/20

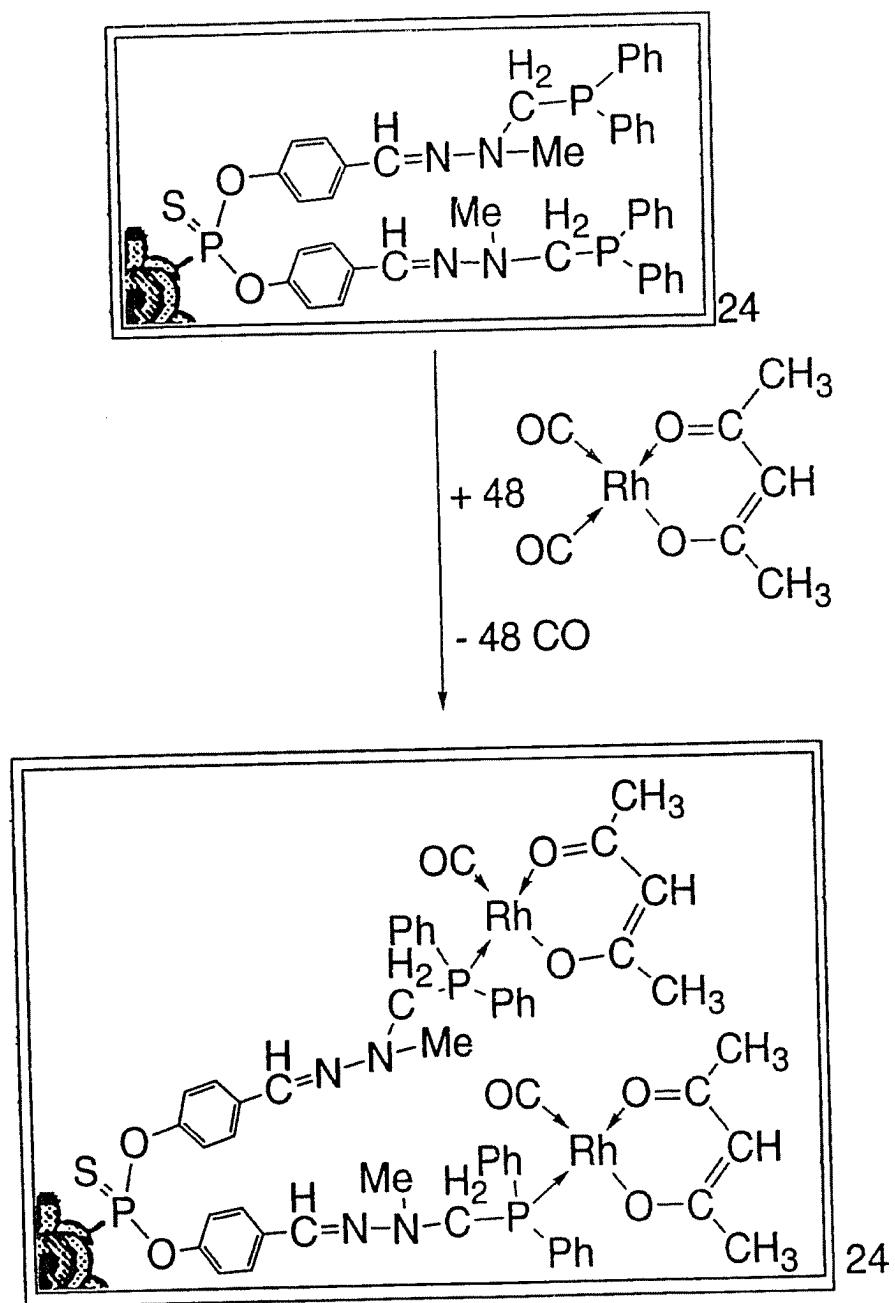


Fig 18

19/20

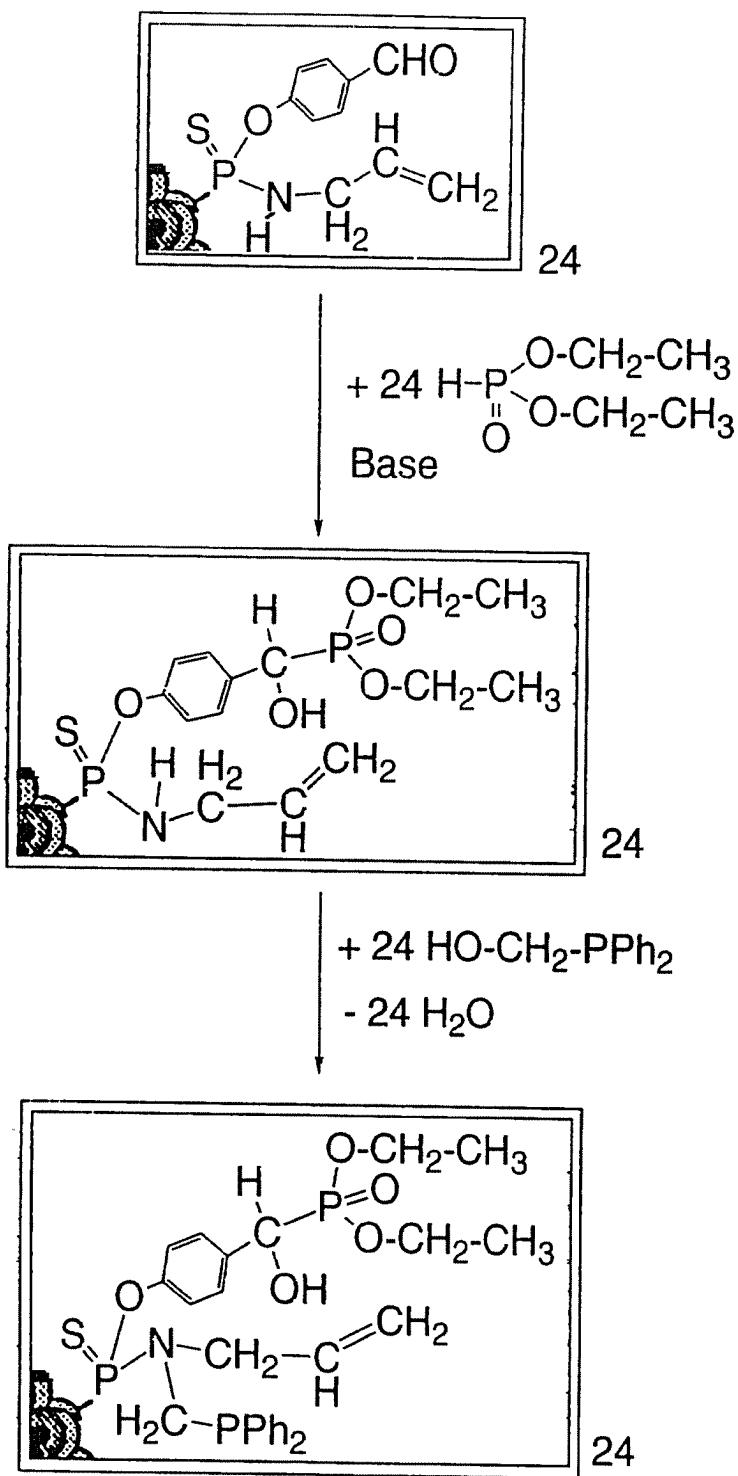


Fig 19

20/20

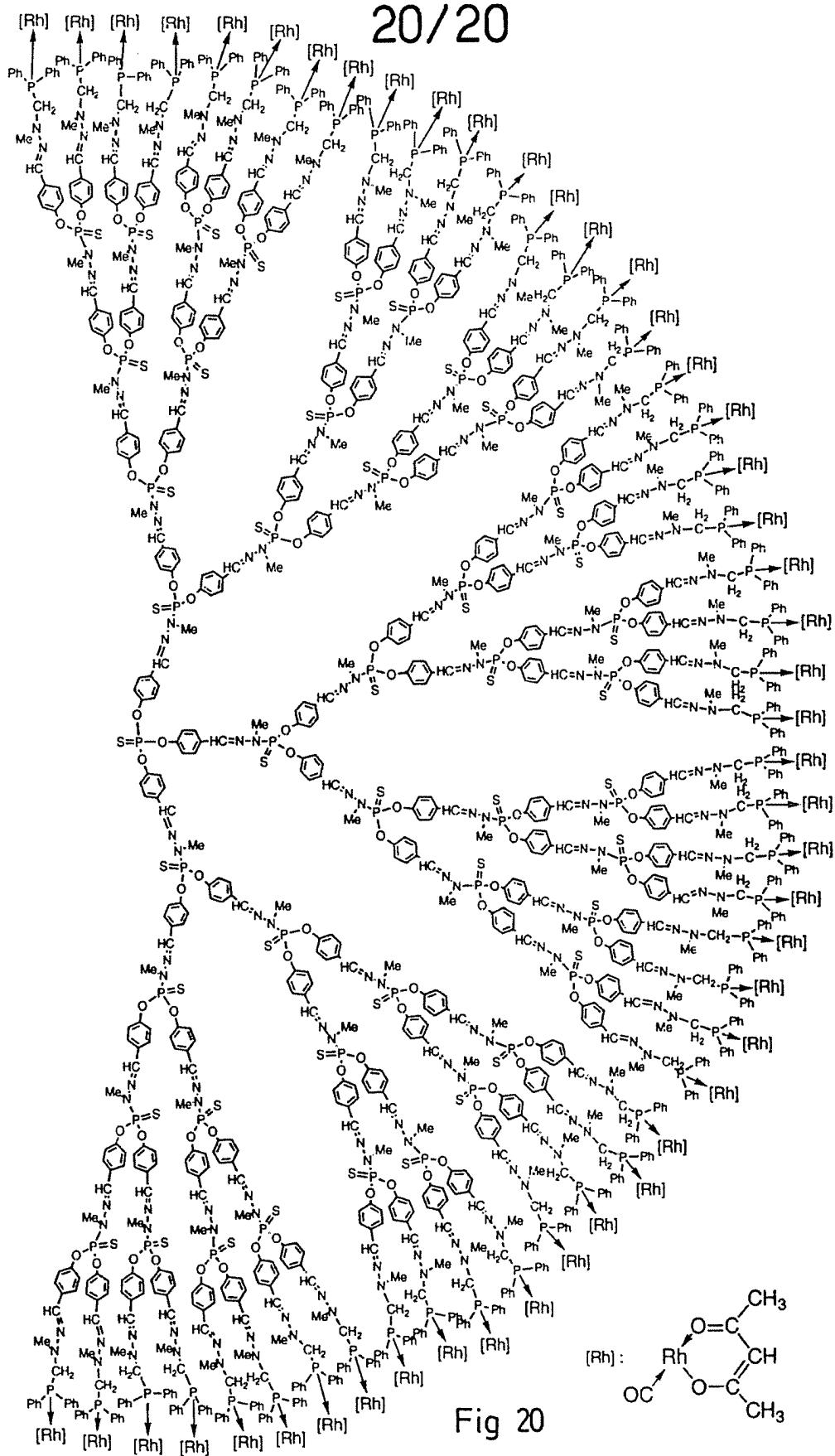


Fig 20

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 516109  
FR 9506281

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
D, Y	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 117, no. 11, 22 Mars 1995 WASHINGTON DC, US, pages 3282-3283, N. LAUNAY ET AL. 'Synthesis and Reactivity of Unusual Phosphorus dendrimers. A Useful Divergent Growth Approach Up to the Seventh Generation' * pages 3282, formule; page 3283, formule; page 3283, colonne 2 *	1-3, 5, 16, 17, 20-24			
D, A	EP-A-0 271 180 (DOW) * revendications 1, 12, 17, 27 * ---	1, 23			
Y	FR-A-2 277 103 (SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE)  * page 1; paragraphe 1; exemples; revendications *	1-3, 5, 16, 17, 20-24			
Y	WO-A-90 15085 (NESTE OY) * page 1, lignes 7-11; page 3, 5, 6, formules; exemples 1-4 *	1, 23	CO8G		
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 9, 1 Septembre 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 94735, * abrégé * & REVISTA PORTUGUESA DE QUIMICA , vol. 19, no. 1-4, 1977 LISBON, PT, pages 279-281, C. GRAILLAT ET AL. 'Hydrogenation by rhodium complexes on polymers with different degree of crosslinking' ---	1, 23			
Y	EP-A-0 277 907 (GOODYEAR) * exemple 13; revendications *	1, 23			
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
6 Février 1996		Hoepfner, W			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES					
X : particulièrement pertinent à lui seul					
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie					
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général					
O : divulgation non-écrite					
P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention					
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.					
D : cité dans la demande					
L : cité pour d'autres raisons					
& : membre de la même famille, document correspondant					